ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-Tübingen, H. GOLDSCHMIDT-Oslo, V. M. GOLDSCHMIDT-Oslo, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Leipzig, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HORSTMANN-Heidelberg, HUND-Rostock, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Berlin, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Wien, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

138. BAND, 3./4. HEFT

MIT 14 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1928 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1928

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

L. J. Weber und *Hans Neugebauer*, Theoretische Betrachtungen über das Traube-Whangsche Phänomen. (Mit 2 Figuren im Text) 161

A. L. Th. Moesveld und *Wilhelma A. T. de Meester*, Piezochemische Studien. XXIX. Der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Rolle des Mediums in homogen flüssigen Systemen. (Mit 1 Figur im Text) . 169

A. L. Th. Moesveld und *Wilhelma A. T. de Meester*, Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. II. (Mit 1 Figur im Text) 226

W. A. Plotnikow und *Sophie Jakubson*, Elektrochemie der Lösungen von Phosphorpentachlorid in Brom. (Mit 2 Figuren im Text) 235

W. A. Plotnikow und *Sophie Jakubson*, Über eine Verbindung des Phosphorpentachlorids mit Brom. (Mit 1 Figur im Text) 243

A. Frumkin und *A. Obrutschewa*, Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers. Eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von K. Bennewitz und A. Delijannis. (Mit 1 Figur im Text) 246

W. A. Plotnikow und *Sophie Jakubson*, Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3$—KBr in Benzol. (Mit 3 Figuren im Text) 251

W. A. Plotnikow, *Mark Rubinowitsch* und *P. B. Zywotinski*, Elektrolyse durch ein Kristalldiaphragma. (Mit 2 Figuren im Text) 260

E. H. Riesenfeld und *H. J. Schumacher*, Der thermische Ozonzerfall bei kleinen Drucken. (Mit 1 Figur im Text) 268

Bücherschau.

P. W. Danckwortt, Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysenlampen 286

Fritz Weigert, Optische Methoden der Chemie 287

Druckfehlerberichtigung 288

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, besifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Theoretische Betrachtungen über das Traube-Whangsche Phänomen.

Von

L. J. Weber und Hans Neugebauer.

(Mitteilung aus dem Kolloidchemischen Laboratorium der Technischen Hochschule, Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 28.)

Es soll hier versucht werden, das in der vorhergehenden Arbeit von Herrn J. TRAUBE und Herrn S. H. WHANG beschriebene Phänomen zu erklären und dessen Anwendung rechnerisch zu verfolgen.

In bezug auf den Umstand, dass Wasser aus derselben Kapillarröhre bei derselben treibenden Kraft in zwei Fällen verschieden schnell ausfliesst, sind zwei Erklärungsmöglichkeiten vorhanden:

1. Die Grenzbedingungen sind verschieden,
2. die innere Reibung ist verschieden.

Ad 1. Wenn Wasser aus einer reinen Glaskapillare ausströmt, dann ist die sichtbare Geschwindigkeit an der Wand gleich Null; damit ist gemeint, dass zwar die unregelmässige Wärmebewegung der Wassermoleküle an der Wand nicht aufzuhören braucht, dass aber an jeder Stelle an der Wand in beiden Richtungen gleichviel Moleküle wandern. Dabei ist es (wie nachher noch deutlicher werden wird) gleichgültig, ob unmittelbar an der Wand fest adsorbierte Wassermoleküle sitzen, deren Wärmebewegungen nur in Schwingungen um die Gleichgewichtslage bestehen, oder ob keine Moleküle an der Wand fest adsorbiert sind.

Von einem polaren Stoff wie Ölsäure vermutet man eine weit stärkere Kraftwirkung auf das Wasser als von einem apolaren. Man kann sich also zunächst schlecht denken, wie aus einer Kapillarröhre mit polarer Wandschicht die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wassers stark zunimmt. Man erwartet vielmehr, dass die Moleküle des Wassers besonders stark festgehalten werden.

Ad 2. Die innere Reibung kommt dadurch zustande, dass Moleküle aus einer schneller bewegten Flüssigkeitsschicht in eine langsamer bewegte hineindiffundieren und umgekehrt. Dadurch verliert die

schneller bewegte Schicht dauernd Impuls an die langsamere. Wird dieser Diffusionsvorgang gehemmt, ohne dass die Beweglichkeit innerhalb jeder einzelnen Schicht dadurch wesentlich beeinflusst wird, so kann man ein Abnehmen der inneren Reibung erwarten. Nun werden ja die Moleküle einer eine polare Wansdchicht bildenden Substanz tatsächlich die Beweglichkeit des Wassers senkrecht zur Oberfläche der Rohrwand hemmen; sie müssen es aber nicht gleichzeitig am Fliessen tangential zur Oberfläche hindern. Es bietet sich somit folgende Möglichkeit zur Erklärung der Versuche:

Unter dem Einfluss des Wassers orientieren sich die Moleküle des polaren Stoffs so, dass sie ihre aktiven Gruppen zum Wasser hinwenden, indem eine Wasseradsorption stattfindet. Die Reichweite der Kraftwirkung eines Moleküls ist nicht mit Sicherheit entschieden. Da aber für unsere Betrachtungen diese Frage unwesentlich ist, mag angenommen werden, dass sie eine Molekülschicht nicht übersteigt. Dann befinden sich also an den Fettmolekülen Wassermoleküle, die eine Adsorptionsschicht α (Fig. 1) bilden. Die Wassermoleküle, die mehr als eine Schicht von den Fettmolekülen entfernt sind, besitzen ihre freie Beweglichkeit in allen Richtungen. Trotzdem wird in der Nähe von α in einer gewissen Schicht, die mit β bezeichnet sein möge, die innere Reibung η nicht genau den Wert besitzen, der im Inneren der Flüssigkeit gilt. Die Geschwindigkeitsverteilung in α ist nämlich von der im Inneren verschieden; da nun die Moleküle aus β häufig mit denen aus α zusammenstossen und sich auch mit ihnen austauschen, so wird auch in β nicht das normale Verteilungsgesetz herrschen, und zwar werden die kleineren Geschwindigkeiten häufiger vorkommen. Doch ist die dadurch hervorgerufene Änderung von η wahrscheinlich in erster Näherung zu vernachlässigen. Wichtig ist aber, dass β infolge der erwähnten Zusammenstösse annähernd dieselbe Geschwindigkeit wie α haben wird. Bezeichnen wir diese Geschwindigkeit mit u und die innere Normale auf die Wand mit n, so übt β auf α eine Kraft aus, welche ge-

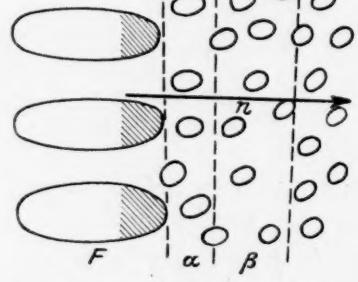
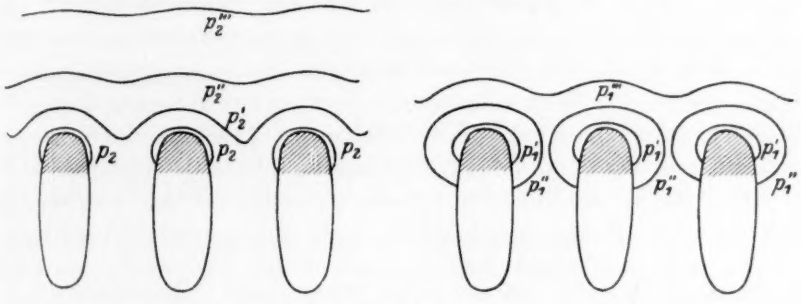


Fig. 1. F = Fettmoleküle, α = Adsorbtionsschicht, β = Schicht mit abweichendem η.

geben ist durch den Ausdruck $\left(\eta \frac{du}{dn}\right)_0$. (Der Index 0 soll bedeuten, dass die Werte an der Wand gemeint sind.)

Nun befinden sich die Wassermoleküle in α offenbar nicht in Ruhe, sondern sie schwingen um ihre Ruhelage. Dabei ereignet es sich, dass einige adsorbierte Moleküle eine so grosse Energie erhalten, dass sie sich von den betreffenden Wandschichtmolekülen loslösen und an benachbarte oder in das Innere der Flüssigkeit übergehen. Das erstere ist für uns wichtig. Wirkt nämlich im Mittel auf die Moleküle in α eine Kraft K, so wird ein Übergang in Richtung dieser Kraft K sich häufiger ereignen als in der umgekehrten Richtung, und die Schicht α wird eine sichtbare Geschwindigkeit u erhalten, wobei $u = K \cdot B$ ist.



I Fig. 2. II

B hängt ab von dem Bruchteil der im Mittel in 1 Sekunde wandernden Moleküle und lässt sich berechnen, wenn man das Anziehungsgesetz Wandschicht—Wasser kennt. Anschaulich lässt sich aber über B folgendes aussagen.

Es mögen zwei verschiedene Stoffe, I ein weniger polarer Stoff, II ein stärker polarer Stoff miteinander verglichen werden. Beide mögen in grosser Nähe ungefähr die gleiche Kraft auf das Wasser ausüben, doch soll die Kraftwirkung bei I viel schneller mit der Entfernung abfallen als bei II. Zeichnet man dann in beiden Fällen Äquipotentialflächen p_1, p_1', p_1'', p_1''' usw. und p_2, p_2', p_2'' usw., so dass p_1 und p_2, p_1' und p_2' usw. denselben Potentialen entsprechen, so erhält man Fig. 2.

Während bei I das Wassermolekül fast stets im wesentlichen unter der Wirkung von nur einem Molekül der Wandschicht steht, überdecken sich bei II die Wirkungssphären zweier benachbarter Mole-

küle, und es genügt bei II bereits eine geringere Energie des Wassermoleküls zum Wandern. Daher wird bei II B grösser sein.

Steigert man den Fall II, so kann man von einem in tangentialer Richtung homogenen Feld sprechen und es kommt zu der in anderen Fällen nachgewiesenen freien Beweglichkeit innerhalb der Adsorptionsschicht, wie sie zuerst von TRAUBE und KLEIN[1]), z. B. an der Grenze Octylalkohol—Cedernöl, beobachtet und später von VOLMER[2]) und seinen Mitarbeitern in einer Reihe von Arbeiten behandelt wurde.

Für die Grösse der Beweglichkeit ist nicht das Wesentliche die Adsorption selbst; massgebend ist vielmehr der Grad der Homogenität des Adsorptionsfeldes in tangentialer Richtung. Je grösser die Reichweite der Kraft ist, mit der Wandschicht und Wassermolekül aufeinander wirken (je grösser also auch die Adsorptionsintensität[3]) und damit die Polarität des Feldes ist), um so homogener ist das Feld, um so leichter wandern die Wassermoleküle und um so grösser ist B. — Ferner ist B keine Materialkonstante, denn bei jedem Sprung übt ja das Wassermolekül eine Kraft auf die Wandschichtmoleküle in der Sprungrichtung aus. Fliesst nun das Wasser in α zu schnell, so werden sich die Moleküle der die Wandschicht bildenden Substanz schief legen und das Kraftfeld der Adsorptionsschicht ist nicht mehr genügend homogen.

Es seien nur einige Anwendungen dieser Überlegung vorläufig besprochen.

Die POISEUILLEsche Formel.

Wirkt auf 1 cm² von α die Kraft K, so bekommt α die Geschwindigkeit $K \cdot B$ und dadurch, dass die Moleküle aus α und β zusammenstossen und sich austauschen, hat β dieselbe Geschwindigkeit, so dass die Grenzbedingungen $u_0 = K \cdot B$ sind.

K setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Der erste Teil ist, wie schon oben gesagt wurde, $\left(\eta \cdot \frac{du}{dn}\right)_0$.

Zweitens besteht in der Adsorptionsschicht die Grenzflächenspannung π, und da dieses π nicht konstant ist, hat man noch die Kraft $\frac{d\pi}{dx}$ (x ist die Koordinate in der Richtung der Achse der Kapillaren.)

---

[1]) TRAUBE und KLEIN, Kolloid-Ztschr. **29**, 236. 1921. Siehe auch die gleichzeitig erscheinende Arbeit von J. TRAUBE und W. v. BEHREN. [2]) VOLMER und MAHNERT, Z. physikal. Chem. **115**, 231. [3]) TRAUBE, Über Flotation. Z. Metall u. Erz. 1928.

Ist v das Molvolumen der Flüssigkeit, o die Moloberfläche der Adsorptionsschicht, d. h. die Oberfläche, welche von 1 Mol Wasser in der Adsorptionsschicht eingenommen wird, und nimmt man schliesslich an, dass bei den hier auftretenden Druckschwankungen v und o als konstant bezeichnet werden können, so erhält man mit Benutzung der GIBBSschen Formel: $v \cdot dp = o d\pi$ für die letztere Kraft:

$$\frac{v}{o} \cdot \frac{dp}{dx} = \frac{v}{o} \frac{p - p_0}{l}$$

(p und p_0 sind die Drucke an den Enden der l cm langen Kapillare).

Also ist

$$K = \frac{v}{o} \frac{p - p_0}{l} + \left(\eta \frac{du}{dn}\right)_0.$$

Mit dieser Grenzbedingung erhält man für das in 1 Sekunde ausgeflossene Volumen:

$$Q = \frac{\pi}{8\eta} \cdot \frac{p - p_0}{l} \left(R^4 + 8 B \eta R^2 \left(\frac{v}{o} + \frac{R}{2}\right)\right).$$

Sollte die Dichte des Wassers in α ungefähr gleich der in β sein, so ist $o = \frac{v}{d}$, wobei d die Dicke von α ist; und da man d gegen $\frac{R}{2}$ vernachlässigen kann, erhält man dann die bekannte HELMHOLTZsche Gleichung:

$$Q = \frac{\pi}{8\eta} \cdot \frac{p - p_0}{l} R^4 \left(1 - \frac{4 B \eta}{R}\right).$$

Der von HELMHOLTZ als „Gleitungskoeffizient" bezeichnete Faktor λ ist hier gleich $B\eta$.

Aus den in der TRAUBE-WHANGschen Arbeit angegebenen Zahlen kann man nun mit Hilfe dieser Formel die Beweglichkeiten des Wassers der Adsorptionsschicht an den verschiedenen wandschichtbildenden Stoffen berechnen, wenn man annimmt, dass für Glas—Wasser $B = 0$ ist. Ist 205 Sekunden die Ausflusszeit ohne Wandschicht, t die mit Wandschicht, so erhält man B aus

$$\frac{205}{t} - 1 = \frac{4 B \eta}{R}.$$

Mit $R = 0{\cdot}02$ cm und $\eta = 0{\cdot}01$ g cm^{-1} sec^{-1} erhält man aus Tabelle 10 der TRAUBE-WHANGschen Arbeit folgende Werte für B (in Zentimeter-Gramm-Sekunden-Einheiten):

Amylalkohol	1·44	Ricinusöl	0·47
Hexylalhohol	1·37	Amylen	0·42
Sek. Octylalkohol	1·27	Olivenöl	0·39
Xylidin	0·95	meta-Toluidin	0·36
Tripropylamin	0·87	ortho-Toluidin	0·37
Terpentinöl	0·83	Amylacetat	0·35
Ölsäure	0·75	Benzylcyanid	0·30
meta-Kresol	0·56	Xylol	0·24

Aus den in Tabelle 11 angegebenen Ausflussgeschwindigkeiten erhält man für B:

Äthylenchlorid	0·07	Hexan	0·02
Schwefelkohlenstoff	0·05	Chlorbenzol	0·01
Flüssiges Paraffin	0·04	Tetralin	0·003
Toluol	0·04	Glas	0·00

Die Zahlen dieser letzten Tabelle sind als kleine Differenz relativ grosser Zahlen natürlich ziemlich unsicher und können unter Umständen durch ein an der Wand verändertes η gefälscht sein. Man erkennt aber ohne weiteres, dass die Beweglichkeiten bei polaren Stoffen sehr viel grösser sind wie bei apolaren.

Stokessche Formel: Rechnet man genau mit denselben Grenzbedingungen wie bei der Poiseuilleschen Formel, so erhält man für das Widerstandsgesetz der unter dem Einfluss der Kraft K mit der Geschwindigkeit v fallenden Kugel, deren Radius R ist:

$$K = v \cdot 6\pi\eta \cdot R \cdot \frac{1 + 2\frac{B\eta}{R} + 8\frac{B\eta}{R^2} \cdot \frac{v}{o}}{1 + 3\frac{B\eta}{R} + 8\frac{B\eta}{R^2} \cdot \frac{v}{o}}.$$

Ist wieder $\frac{v}{o} = d$ klein gegen R, so wird einfach:

$$K = v \cdot 6\pi\eta \cdot R \frac{1 + 2\frac{B\eta}{R}}{1 + 3\frac{B\eta}{R}}.$$

Es ist leicht zu ersehen, dass bei denselben Grenzbedingungen das Widerstandsgesetz eines fallenden Körpers nur eine geringe Änderung erleidet, wenn der Körper eine sphärische Form besitzt und dass die Änderung der Fallgeschwindigkeit wesentlich grösser wird, wenn wir es etwa mit einem Zylinder oder Ellipsoid zu tun haben. Theoretische und experimentelle Untersuchungen dieser Art sollen ausgeführt werden.

Aus obigen Ausführungen folgt, dass überall da, wo eine Substanz sich gegen eine andere reibend bewegt, der Faktor der gegenseitigen Polarität nicht vernachlässigt werden kann. Es wird dieses auch z. B. der Fall sein bei der Wanderung fester oder flüssiger Teilchen im elektrischen oder magnetischen Feld (Kataphorese, Elektroendosmose usw.), bei der Diffusion (EINSTEIN-SMOLUCHOWSKIsche Diffusionsformel und die mit deren Hilfe erfolgte Bestimmung der LOSCHMIDTschen Zahl) usw.

Besonders bemerkenswert dürfte die Polarität wohl sein bei der Messung der Oberflächenspannung aus den Steighöhen in Kapillaren. Wie die von Herrn GERHARD LEWIN liebenswürdigerweise ausgeführten Messungen ergaben, braucht das Wasser zur Einstellung des Gleichgewichts bei einer Kapillaren mit einer Wandschicht aus Ölsäure, Caprylsäure, Amylalkohol und anderen polaren Substanzen eine etwa zwei bis dreimal kürzere Zeit, als wenn die Wandschicht fehlt oder aus Paraffin usw. besteht. Auch scheinen die Steighöhen desselben Wassers in derselben Kapillare verschieden zu sein, je nach der Polarität der Wandschicht zum Wasser. Da nun nach GIBBS-THOMSON an der Wand die Konzentration der Lösung eine andere ist wie im Inneren der Flüssigkeit, wäre die Frage zu erwägen, ob bei Lösungen kapillaraktiver Substanzen nicht etwa die Kapillaritätskonstante einer anderen Konzentration gemessen wurde als die der zu untersuchenden Lösung. Andererseits hat man angenommen, dass sich an der Kapillarenwand eine feste Wandschicht bildet, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie das Innere der Flüssigkeit. Nun besteht aber diese Wandschicht entweder aus der reinen kapillaraktiven Substanz oder zumindestens aus einer Lösung höherer Konzentration.

Es ist also denkbar, dass die Befunde der TRAUBE-WHANGschen Arbeit auch für die Erscheinungen der Kapillarität von Bedeutung sind und sich die so oft gesuchte Brücke zwischen Viskosität und Kapillaritätserscheinungen schlagen lässt[1]).

Zusammenfassung.

1. Bildet sich an der Wand einer Kapillarröhre, aus welcher Flüssigkeit strömt, eine Adsorptionsschicht, in der Flüssigkeitsmoleküle in tangentialer Richtung fliessen können, so erfährt die Ausflussgeschwindigkeit eine Änderung.

[1]) Vgl. die bereits von J. TRAUBE gezogenen Folgerungen aus seiner Viskositätsarbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 1891. 1886), sowie die Arbeit über den kapillaren Randwinkel (J. pr. Chem. N. F. **31**, 521ff. 1885).

2. Zur Ausbildung einer derartigen Adsorptionsschicht ist in erster Linie erforderlich, dass die Flüssigkeitsmoleküle nicht zu schnell fliessen und dass die Kraftwirkung zwischen Flüssigkeits- und Wandschichtmolekülen nicht zu schnell mit der Entfernung abnimmt. (Diese Bedingungen werden erfüllt, wenn man z. B. Wasser genügend langsam aus Kapillarröhren strömen lässt, deren Wände von einer polaren Substanz gebildet werden.)

3. Die Ausflussgeschwindigkeit wächst mit der in tangentialer Richtung bestehenden Homogenität des Kraftfeldes in der Adsorptionsschicht.

4. Die bisher für die Ausflussgeschwindigkeit massgebende Gleichung von Poiseuille muss ersetzt werden durch die erweiterte Gleichung von Helmholtz:

$$Q = \frac{\pi}{8\eta} \cdot \frac{p - p_0}{l} \left(R^4 + 8 B \eta R^2 \left(\frac{v}{o} + \frac{R}{2} \right) \right).$$

5. Mit Hilfe dieser Formel lässt sich aus den in der Arbeit von J. Traube und S. H. Whang angegebenen Messungen die Beweglichkeit des Wassers in der Adsorptionsschicht berechnen. Die für die Beweglichkeit angegebenen Zahlen kann man als Mass für die Polarität des betreffenden Stoffes zum Wasser ansehen.

6. Die auf den verschiedensten Gebieten so wichtige Gleichung von Stokes nimmt die Form an:

$$K = v\, 6\pi\eta R \cdot \frac{1 + 2\,\frac{B \cdot \eta}{R} + 8\,\frac{B\eta}{R^2} \cdot \frac{v}{o}}{1 + 3\,\frac{B\eta}{R} + 8\,\frac{B\eta}{R^2} \cdot \frac{v}{o}}.$$

7. Das Traube-Whangsche Phänomen muss, wie schon in der vorhergehenden Arbeit hervorgehoben, in allen Fällen berücksichtigt werden, in denen sich eine Substanz in bezug auf eine andere reibend bewegt. Besonders bemerkenswert dürfte wohl der Fall des Aufstiegs von Flüssigkeiten unter dem Einfluss von Kapillarkräften sein.

Piezochemische Studien. XXIX.

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Rolle des Mediums in homogen flüssigen Systemen.

Von

A. L. Th. Moesveld und Wilhelma A. T. de Meester.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 28.)

Einleitung.

1. Die bisherigen Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben ergeben[1]), dass ein derartiger Einfluss tatsächlich existiert. Dieselben haben indes noch nicht dazu geführt, einen Zusammenhang zwischen diesem Einfluss und anderen Faktoren aufzufinden, bzw. eine Theorie über diese Erscheinung aufzustellen. Wir wissen nur, dass der Effekt sowohl positiv wie negativ sein kann, und dass seine Grösse für Reaktionen, welche sich sehr ähnlich sind und welche unter nahezu gleichen äusseren Verhältnissen vor sich gehen, eine sehr verschiedene sein kann. Es ist demnach nicht möglich, in noch nicht untersuchten Fällen vorauszusagen, welcher der Einfluss des Druckes sein wird.

Die bisher auf diesem Gebiete gewonnene Erfahrung zeigt indes, dass der Einfluss des Druckes der Hauptsache nach nicht sekundärer Natur ist, mit anderen Worten, dass die beobachteten Effekte sich nicht auf Rechnung schreiben lassen von Änderungen, welche die Viscosität des Reaktionsgemisches bzw. die elektrolytische Dissoziation des gelösten Stoffes infolge des Druckes erleidet, sondern dass zwischen dem Druck und der Reaktionsgeschwindigkeit ein direkter Zusammenhang existiert.

Wir glauben, dass es an der Zeit ist zu versuchen, eine Theorie aufzustellen über diesen Einfluss des Druckes. Dieselbe fusst auf einer Betrachtung der Rolle des Mediums bei Reaktionen, welche in Lösung verlaufen. Diese Theorie hat uns instand gesetzt, drei Vorhersagen zu

[1]) Ernst Cohen und R. B. de Boer, Z. physikal. Chem. **84**, 41. 1913. Ernst Cohen und H. F. G. Kaiser, Z. physikal. Chem. **89**, 338. 1915. Ernst Cohen und A. M. Valeton, Z. physikal. Chem. **92**, 433. 1917. A. L. Th. Moesveld, Z. physikal. Chem. **103**, 486. 1923. **105**, 455. 1923. Für ältere Untersuchungen vgl. man: Ernst Cohen und W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme. S. 395ff. Leipzig 1919.

machen über den Zusammenhang zwischen diesem Druckeinfluss und einer Anzahl Änderungen der Verhältnisse, unter welchen die betreffende Reaktion vor sich geht, welche Vorhersagen durch den Versuch bestätigt wurden.

2. Einige wenige Worte über diesen Druckeinfluss mögen vorausgeschickt werden: Bekanntlich sind Reaktionsgeschwindigkeiten sehr empfindlich gegen die meisten Einflüsse, welche wir darauf auszuüben imstande sind. Eine Änderung der Temperatur hat einen tiefgreifenden Einfluss; für diese ist die Entwicklung der Theorie schon ziemlich weit fortgeschritten. Anders aber liegt es mit dem Einfluss des Mediums, welcher ausserordentlich gross sein kann. Theoretisch lässt sich darüber indes bisher wenig aussagen. Deshalb erscheint es uns nach mehreren Richtungen vorteilhaft, den Druck als Variable zu betrachten. Durch eine Änderung dieses Faktors ändert sich das Reaktionsgemisch nur wenig. Temperatur und Medium bleiben somit wie sie waren und es tritt allein eine geringe Konzentrationsänderung infolge der Kompression ein, welche sich sehr genau in Rechnung ziehen lässt. Auch die Änderung der Viscosität, sowie die mancher anderer Faktoren, welche eine Rolle spielen können, lassen sich, sei es auch häufig nur schätzungsweise in Rechnung ziehen. Stellt sich nun heraus, dass der Druck in manchen Fällen dennoch einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass wir eine Ursache finden können, welche hierfür verantwortlich ist, an welche man aber bisher nicht gedacht hatte, oder von der man nicht glaubte, dass sie einen so grossen Einfluss haben würde. Handelt es sich dann darum zu untersuchen, ob man sich auf dem richtigen Wege befindet, wenn man diese Ursache als Ausgangspunkt wählt, so hat man auf Grund des neu erworbenen Standpunktes gewisse Voraussagen zu machen und zu untersuchen, ob der Versuch dieselben bestätigt.

Theoretisches.

3. Bevor wir uns der Besprechung des Druckeinflusses zuwenden, möge hier zunächst in aller Kürze noch einiges erörtert werden über die Bedeutung des Temperatureffekts und die Rolle des Mediums.

Aus der Tatsache, dass Reaktionen sich mit endlicher Geschwindigkeit vollziehen, ist der Schluss zu ziehen, dass nicht sämtliche Molekeln sich in dem nämlichen Zustande befinden. Wäre dies tatsächlich der Fall, so würde die Reaktionsgeschwindigkeit allein beherrscht wer-

den von der Anzahl Zusammenstösse der reagierenden Molekeln pro Zeiteinheit. Da diese Anzahl eine gewaltig grosse ist, würden in diesem Falle jegliche Reaktionen mit fast unendlicher Geschwindigkeit vor sich gehen.

Die Erscheinung, dass Reaktionen mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen, führte ARRHENIUS im Zusammenhang mit dem bekannten Einfluss der Temperatur auf die Änderung der Geschwindigkeit zu der Auffassung, dass nur ein bestimmter Teil der Molekeln, die „aktivierten" Moleküle, sich an der Reaktion beteiligen[1]).

Lassen wir die homogene und heterogene Katalyse ausser Betracht[2]), so sind in dem Falle, wo es sich um Reaktionen handelt, die sich in Gasen abspielen, die „aktivierten" Moleküle diejenigen, welche einen höheren Wert der Energie besitzen als einen bestimmten kritischen.

Für die kinetische Energie der Molekeln lässt sich ganz scharf das Gesetz angeben, welches die Verteilung beherrscht, in diesem Falle das Gesetz von MAXWELL-BOLTZMANN[3]).

Der Bruchteil dN der Gesamtzahl der Moleküle N, welche eine Geschwindigkeit aufweisen, welche zwischen c und $c+dc$ liegt, ist nach diesem Gesetze gegeben durch:

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc. \qquad (1)$$

Hierin ist k die BOLTZMANNsche Konstante (d. h. die Gaskonstante R, dividiert durch die Anzahl (n) der Molekeln, welche pro Mol vorhanden ist), und m die Masse der Molekeln.

Mittels dieser Gleichung lässt sich die Zahl derjenigen Molekeln berechnen, welche eine Geschwindigkeit besitzt, welche grösser ist als eine bestimmte Geschwindigkeit c_0.

---

[1]) Z. physikal. Chem. **4**, 226. 1889.

[2]) Dies ist zulässig, da doch immer eine Reaktion stattfindet, sei es auch mit geringer Geschwindigkeit, falls kein Katalysator vorhanden ist. PERRIN (Trans. Faraday Soc. **17**, 605. 1922) hat darauf hingewiesen, dass man, falls man sich auf den Standpunkt stellt, dass ein Katalysator für eine Reaktion notwendig ist, ad infinitum die Gegenwart neuer Katalysatoren anzunehmen genötigt ist, damit die Reaktion zwischen den reagierenden Komponenten und dem vorangehenden Katalysator möglich sei.

[3]) C. N. HINSHELWOOD, The kinetics of chemical change in gaseous systems. Oxford 1926.

Diese Anzahl ist gegeben durch:

$$N_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}} \int_{c_0}^{\infty} c^2 \cdot e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc. \tag{2}$$

Setzen wir $\frac{mc^2}{2kT} = x^2$ und $\frac{mc_0^2}{2kT} = x_0^2$, so ist[1])

$$N_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} x^2 \cdot e^{-x^2} dx. \tag{3}$$

Hieraus ergibt sich beim Integrieren:

$$\frac{N_1}{N} = \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\int_0^{x_0} e^{-x^2} dx - x_0 e^{-x_0^2}\right)\right]. \tag{4}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich nunmehr die Zahl der Molekeln berechnen, welche eine Geschwindigkeit besitzen, die einen bestimmten Wert überschreitet.

Den Wert des Integrals

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2} dx$$

für verschiedene Werte von x_0 (bis $x_0 = 3$) findet man in Tabellen, wie die, welche z. B. von J. H. JEANS[2]) gegeben sind.

Für den hier betrachteten Fall ist es häufig notwendig, den Wert dieses Integrals für Werte von $\frac{E}{RT}$ zu berechnen, welche grösser sind als 30, d. h., dass x_0 zwischen 5 und 6 liegt. Für diese grossen Werte von x_0 liefert nachstehende Reihenentwicklung das Integral mit genügender Genauigkeit:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2} dx = 1 - \frac{e^{-x_0^2}}{\sqrt{\pi}} \left\{\frac{1}{x_0} - \frac{1}{2x_0^3} + \frac{3}{4x_0^5} \cdots\right\}$$

---

[1]) Für x_0^2 können wir auch schreiben $\frac{m n_1 c_0^2}{2 n_1 kT} = \frac{E}{RT}$; es ist hier E die kinetische Energie pro Mol, welche die N_1 Moleküle besitzen, während n_1 die Zahl der Molekeln ist, welche pro Mol vorhanden ist, und $n_1 k = R$. [2]) Dynamical Theory of Gases (Appendix B). S. 436. Third Edition, Cambridge 1921.

Für grosse Werte von $\frac{E}{RT}$ können wir somit schreiben:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x_0^2} \left\{ x_0 + \frac{1}{2x_0} - \frac{1}{4x_0^3} + \frac{3}{8x_0^5} \cdots \right\} \tag{5}$$

Dieser Ausdruck stellt also den Bruchteil der ganzen Molekelzahl dar, deren Energie den Wert x_0^2 überschreitet. Da nun die mittlere kinetische Energie bei $T°$ $\frac{3}{2} RT$ beträgt, ist x_0^2 in diesem Falle $= \frac{3}{2}$.

Wir können somit die Änderung der Anzahl Moleküle, welche eine grössere Energie besitzen als eine bestimmte, mit jenem kritischen Werte am bequemsten überblicken, falls wir die Anzahl Moleküle berechnen, welche eine grössere Energie aufweisen als $p$mal die mittlere (E_m), wo $p = 1, 2, 3$ usw.

Tabelle 1.

p	x_0^2	E	$\frac{N_1}{N}$
1	$1^1/_2$	$> E_m$	0·3916
2	3	$> 2\ E_m$	0·1116
3	$4^1/_2$	$> 3\ E_m$	$0{\cdot}2929 \cdot 10^{-1}$
4	6	$> 4\ E_m$	$0{\cdot}7384 \cdot 10^{-2}$
5	$7^1/_2$	$> 5\ E_m$	$0{\cdot}1817 \cdot 10^{-2}$
6	9	$> 6\ E_m$	$0{\cdot}4400 \cdot 10^{-3}$
7	$10^1/_2$	$> 7\ E_m$	$0{\cdot}1053 \cdot 10^{-3}$
8	12	$> 8\ E_m$	$0{\cdot}2498 \cdot 10^{-4}$
9	$13^1/_2$	$> 9\ E_m$	$0{\cdot}5888 \cdot 10^{-5}$
10	15	$>10\ E_m$	$0{\cdot}1380 \cdot 10^{-5}$
12	18	$>12\ E_m$	$0{\cdot}7489 \cdot 10^{-7}$
14	21	$>14\ E_m$	$0{\cdot}4013 \cdot 10^{-8}$
16	24	$>16\ E_m$	$0{\cdot}2130 \cdot 10^{-9}$
18	27	$>18\ E_m$	$0{\cdot}1122 \cdot 10^{-10}$
20	30	$>20\ E_m$	$0{\cdot}5879 \cdot 10^{-12}$
30	45	$>30\ E_m$	$0{\cdot}2192 \cdot 10^{-18}$

Es ergibt sich, dass für nicht zu geringe Werte von p das Verhältnis der Anzahl von Molekeln, welche mehr als p bzw. $(p+1)$ Mal die mittlere Energie (E_m) besitzen, bald konstant wird. Wir dürfen ja in diesem Falle annäherungsweise die Reihenentwicklung nach dem ersten Term unterbrechen, so dass das betreffende Verhältnis sich ergibt zu:

$$\frac{N_1}{N} = \sqrt{\frac{p}{p+1}}\, e^{\frac{E_m}{RT}} = \sqrt{\frac{p}{p+1}}\, e^{3/2}.$$

Für nicht zu geringe Werte von p nähert sich der Wert des Ausdrucks unter dem Wurzelzeichen der Einheit, so dass wir für das betreffende Verhältnis den Wert $e^{3/2} = 4{\cdot}48$ finden.

Falls es sich nun darum handelt, die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit in Zusammenhang zu bringen mit der Zunahme der Anzahl der Molekeln, welche mehr als eine bestimmte kritische Energie aufweist (absolut genommen, nicht als Vielfaches der zu jener Temperatur gehörigen mittleren Energie), so muss der Wert von p ein solcher sein, dass diese Anzahl Molekeln für je 10° Temperaturerhöhung zwei- bis viermal so gross wird. Bei Zimmertemperatur liegt die Sache dann so: Die mittlere kinetische Energie nimmt proportional der absoluten Temperatur zu. Betrachtet man also die Zahl der Molekeln, welche bei $T°$ $p$mal die mittlere Energie (bei $T°$) aufweist, so ist dieselbe selbstverständlich derjenigen Zahl gleich, welche bei $(T+t)°$ $p$mal die mittlere Energie bei $(T+t)°$ besitzt. Diese letztere mittlere Energie ist aber $\frac{T+t}{T}$ mal so gross, so dass die Zahl der Moleküle, welche bei $(T+t)°$ $p$mal die mittlere Energie bei $T°$ besitzt, gefunden wird, indem man in (5) $p\frac{T}{T+t} \cdot \frac{3}{2}$ statt $p \cdot \frac{3}{2}$ für x_0^2 substituiert.

Es lässt sich aber der Wert von p einfach schätzen, falls man in Betracht zieht, dass die Zahl der Molekeln für jede Abnahme von p um eine Einheit mit etwa 4·5 zu multiplizieren ist. Diese Zunahme auf den 4·5fachen Betrag entspricht dem Einfluss, den 20° Temperaturzunahme auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Betrachten wir somit eine Reaktion bei Zimmertemperatur ($T = 300°$), sowie bei einer um 20° höher liegenden Temperatur, so gilt:

$$p - p\frac{300}{300+20} = 1,$$

also $p = 16$.

Werte für p, welche nur wenig von diesem abweichen, ergeben sich, falls man dem Temperaturkoeffizienten statt des Wertes 4·5 für je 20° einen etwas anderen zulegt, bzw. eine Reaktion bei Temperaturen betrachtet, die von der Zimmertemperatur abweichen.

Ist die Energie nicht über drei Freiheitsgrade verteilt, sondern nur über zwei, so nimmt der Ausdruck, welcher die Verteilung der Energie beschreibt, ebenso wie der, welcher den Bruchteil der Gesamtzahl der Moleküle darstellt, welche eine höhere Energie besitzen, als eine bestimmte kritische, eine etwas andere Form an.

C. N. HINSHELWOOD[1]) hat hierfür folgende Gleichungen gegeben:

$$\frac{dN}{N} = \frac{2}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c\,dc \tag{6}$$

sowie

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{RT} \int_E^\infty e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{7}$$

welche den Gleichungen (1) bzw. (4) entsprechen. Das so erhaltene Verteilungsgesetz liefert numerische Ergebnisse, welche von den oben mitgeteilten nur wenig verschieden sind und sich in viel einfacherer Weise ergeben.

Wird die Anzahl der Freiheitsgrade eine viel grössere (dieselben beziehen sich dann nicht allein auf die kinetische Energie), so ergeben sich Werte, welche einen grossen Unterschied aufweisen gegen die, welche obige Gleichung liefert[2]).

4. Es genügt, die Energieverteilung[3]) in Betracht zu ziehen, im Falle derjenigen Gasreaktionen, welche nicht von homogener oder heterogener Katalyse gestört werden. Beim Übergang von Gasreaktionen zu solchen, welche in Lösung vor sich gehen, treten gewisse Schwierigkeiten auf. Ausgenommen in dem Spezialfalle der Dissoziation des Stickstoffpentoxyds, welche in verschiedenen Medien mit derselben Geschwindigkeit verläuft als im Gaszustande[4]), steht man stets einer homogenen Katalyse gegenüber, d. h. es tritt der Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit auf. Es liegen Fälle vor, in denen eine gewisse Reaktion bei der nämlichen Temperatur in dem einen Medium millionen Male schneller verläuft als in einem anderen.

Was die Literatur über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, sei auf die Abhandlungen von MENSCHUTKIN[5]) und auf die von v. HALBAN und KIRSCH[6]) hingewiesen.

Zieht man in Betracht, dass auch in Lösungen die mittlere kinetische Energie nur von der Temperatur abhängt, so haben wir zur Erklärung dieser weit auseinandergehenden Geschwindigkeiten nach solchen Faktoren zu suchen, welche die Anzahl der Moleküle, die in jedem

[1]) C. N. HINSHELWOOD, The kinetics of chemical change in gaseous systems. Oxford 1926. Speziell S. 20. [2]) C. N. HINSHELWOOD, Proc. Royal Soc. London A **113**, 230. 1926. [3]) Hierbei ist selbstverständlich auch die Energieverteilung über die intramolekularen Energien in Betracht zu ziehen. Wir kommen darauf später (S. 176) zurück. [4]) R. H. LUECK, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 757. 1922. [5]) MENSCHUTKIN, Z. physikal. Chem. **6**, 41. 1890. [6]) HALBAN und KIRSCH, Z. physikal. Chem. **67**, 129. 1909. **82**, 335. 1913. Ber. **45**, 2418. 1912.

Augenblick eine grössere als die kritische Energie aufweisen, innerhalb weiter Grenzen bei konstanter Temperatur zu ändern imstande sind.

Überlegt man, dass man den Molekeln, welche eine bestimmte kritische Energie aufweisen, eine endliche Lebensdauer zuerkennen muss, so kann der Aktivierungsmechanismus die Änderung, welche die Geschwindigkeit einer gegebenen Reaktion bei einer Änderung des Mediums erfährt, nicht erklären. Dieser Mechanismus liefert nämlich pro Zeiteinheit eine viel grössere Anzahl aktivierter Molekeln als der Zahl entspricht, welche sich an der chemischen Umwandlung beteiligt. Eine grosse Anzahl wird infolge der Zusammenstösse desaktiviert, ohne dass deren chemische Umwandlung stattfände. Falls der Aktivierungsmechanismus pro Zeiteinheit eine ebenso grosse Anzahl aktivierter Molekeln lieferte, wie in jener Zeit infolge des Zusammenstosses zerlegt werden, so würde sich, falls eine Reaktion in verschiedenen Medien vor sich ginge, die Anzahl der Zusammenstösse mit dem Charakter des betreffenden Mediums (Unterschied in der Grösse der Moleküle) ändern. Da nun, für verschiedene Medien die Anzahl Moleküle pro Volumeinheit und somit auch die Zahl der Zusammenstösse nur wenig verschieden sein wird, würde eine Änderung des Mediums nur einen geringen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen.

Da nun tatsächlich nur ein Bruchteil der aktivierten Molekeln zerfällt, während der grössere Teil durch den Zusammenstoss seinen Überschuss an Energie verliert, bevor die Molekel sich umwandelt, kann der Aktivierungsmechanismus die Erklärung der Rolle des Mediums nicht liefern.

Macht man die Strahlung verantwortlich für die Aktivierung, so lässt sich diese Betrachtung nicht ohne weiteres anwenden, aber die Annahme, die wir später machen werden, lässt, wie sich zeigen wird, den Aktivierungsmechanismus ausser Betracht und bleibt gültig, wie jener Mechanismus auch sein möge. Wir haben also die Frage zu erörtern, in welcher Art und Weise bei konstanter Temperatur infolge der Gegenwart verschiedener Medien die Zahl der aktivierten Molekeln des reagierenden Stoffes sich in weiten Grenzen zu ändern imstande ist.

5. Ausser der kinetischen Energie der Molekel als Ganzes besitzt dieselbe auch intramolekulare Energie, welche in den Vibrationen und Rotationen der gesonderten Atome um einander und um bestimmte Achsen angehäuft ist[1]). Sowohl mittels der Resultate, welche

[1]) Hierzu kommt noch die Energie, welche eine Folge ist von eventuell nicht in der normalen Bahn vorhandenen Elektronen.

das Studium der spezifischen Wärme von Molekeln, die aus mehr als zwei Atomen bestehen, ergeben hat, wie auch mit Hilfe der Struktur der Absorptionsspektren, ist es möglich geworden, tiefer einzudringen in die Struktur von weniger einfachen Molekülen. Auch hat man quantitative Daten ermittelt über den Wert der hierbei auftretenden Frequenzen (von der Ordnung 10^{14} pro Sekunde) und Trägheitsmomente (von der Ordnung 10^{-40} g · cm²).

Für die Literatur[1]) und deren Zusammenfassung sei auf die Monographie von Victor Henri[2]) verwiesen.

Für die Energie einer bestimmten Vibration oder Rotation eines Atoms existiert ebenso wie für die der kinetischen Energie ein Verteilungsgesetz.

Das Prinzip der Äquipartition der Energie sagt aus, dass, falls sich statistisches Gleichgewicht eingestellt hat, zwischen einer grossen Anzahl von Körpern, welche unter sich Energie auszuwechseln vermögen (Gasmolekeln), jedem Freiheitsgrad eine selbe Menge Energie zukommt.

Für ein einatomiges Gas, wo es sich nur um kinetische Energie handelt, beträgt die Energie, welche die drei Freiheitsgrade zusammen besitzen, $\frac{3}{2} RT$ cal pro Mol. Da diese drei Freiheitsgrade völlig gleichwertig sind, fällt jedem Freiheitsgrad einer Gasmolekel $\frac{1}{2} RT$ cal zu. Das Äquipartitionsprinzip sagt nun aus, dass dieses auch für jeden Freiheitsgrad gültig ist, welcher zu einer Vibration oder Rotation gehört. Ein jeder der Freiheitsgrade liefert den gleichen Beitrag $\frac{1}{2} RT$ cal zu der spezifischen Wärme, pro Mol berechnet.

Viele zweiatomigen Gase besitzen eine Molekularwärme von 5 cal bei konstantem Volumen in einem Temperaturintervall, welches einige Hunderte Grade umfasst. Hieraus ergibt sich, dass dieselben ausser den drei Freiheitsgraden, welche ein einatomiges Gas besitzt, noch zwei Freiheitsgrade aufweisen, die sich auf die Rotation beziehen. Diese Molekeln können sich somit um zwei der drei möglichen Rotationsachsen drehen; die dritte Achse kommt als Symmetrieachse für einen Energiebetrag nicht in Betracht, ebensowenig, wie sich bei einatomigen Gasen Rotationen nachweisen lassen.

---

[1]) Vgl. auch Chem. Reviews **4**, 189. 1927. [2]) Victor Henri, Structure des Molécules, Paris 1925.

Es existiert eine Anzahl von Gasen, deren spezifische Wärme den Wert 5 überschreitet: nach dem Äquipartitionsprinzip müsste dieselbe sich sprungweise ändern, z. B. mit je 2 cal, sobald auch eine Vibration der beiden Atome eintritt. Somit müssten Gase, wie J_2, welche bei hoher Temperatur leicht dissoziieren, bereits ehe diese Dissoziation bemerkbar wird, eine höhere spezifische Wärme ($c_v = 7$) aufweisen. Dies ist nun nicht allein quantitativ unrichtig, ausserdem aber ist deren spezifische Wärme in hohem Masse abhängig von der Temperatur. Dieser, für das Äquipartitionsprinzip fatale Umstand hat dazu geführt, dass man dasselbe durch Betrachtungen ersetzt hat, welche auf der Quantentheorie fussen, da jenes Prinzip bisher nur als Näherungswert in bestimmten Fällen gültig ist. Man stellt sich heute auf den Standpunkt, dass sowohl die Vibrations- wie die Rotationsenergie in Quanten zunimmt. Demnach ist es einleuchtend, dass, wenn pro Molekel im Mittel ein einziges Quant aufgenommen ist, selbst annähernd für die Energieverteilung über sämtliche Molekeln betreffs der Vibrations- (bzw. Rotationsenergie) das MAXWELL-BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz nicht gilt.

Dies tritt am deutlichsten zutage, falls die mittlere Energie einen solchen Wert hat, dass sie gering ist im Vergleich mit einem Quantum, welches für die Rotation bzw. Vibration erfordert wird. So ergibt sich[1]), dass das Rotationsquantum für ein einatomiges Gas viel grösser ist als die mittlere kinetische Translationsenergie, und dasselbe gilt für das Rotationsquantum eines zweiatomigen Gases betreffs seiner Drehung um die Symmetrieachse. Diese können somit nur bei einem sehr geringen Bruchteil der Gesamtmolekelzahl auftreten.

Nur bei einer mittleren Rotations- oder Vibrationsenergie, welche einen nicht zu geringen Wert aufweist, kann man das MAXWELL-BOLTZMANNsche Gesetz verwenden.

Gerade dieser letzte Fall wird eine Rolle spielen, wenn es sich um Reaktionsgeschwindigkeiten handelt, denn meist werden zum Lösen einer Bindung sehr viele Quanten erfordert werden. Um somit in diesem Falle die Zahl der Molekeln zu finden, deren Energie die kritische Vibrations- bzw. Rotationsenergie überschreitet, können wir Gleichung (7) bzw. (4) anwenden.

Nun ist wohl bei jeder chemischen Reaktion das Lösen einer Bindung ein notwendiges Stadium. Man wird sich ja sowohl bei intra-

[1]) J. H. JEANS, The dynamical Theory of Gases. S. 389. Third Edition, Cambridge 1921.

molekularer Umwandlung, wie auch bei Dissoziations-, Assoziations- und Additionsvorgängen, sowie auch bei doppelter Umsetzung vorstellen müssen, dass gewisse Gruppen sich aus dem Molekularverband lösen, oder auch, dass eine doppelte Bindung in eine Einzelbindung übergeht, wodurch sich an der in dieser Weise frei gewordenen Bindung eine oder mehrere andere Gruppen anlegen können (Assoziation).

Dieses Lösen einer Bindung tritt ein, falls die Amplitude der betreffenden Vibration einen bestimmten kritischen Wert überschreitet, bzw. falls die Rotationsgeschwindigkeit eine gewisse Grenze erreicht. Die Bindung löst sich, sobald das Atom bzw. die Atomgruppe im Fall, wo es sich um eine Vibrationsenergie handelt, oberhalb der Bruchgrenze gestossen wird, oder, in dem Fall, wo es sich um eine Rotationsenergie handelt, wird abzentrifugiert. Bei bestimmter Temperatur besitzt die Gesamtenergie einen gewissen Wert; dann ist auch der Bruchteil der Gesamtmolekelzahl gegeben (entweder nach MAXWELL-BOLTZMANN oder nach dem modifizierten Energieverteilungsgesetz), für welche die Vibrations- bzw. Rotationsenergie einen solchen kritischen Wert überschreitet (in Quanten ausgedrückt), dass für diese Bindung Dissoziation eintreten muss.

Ist somit infolge des Einflusses des Mediums oder durch die Gegenwart eines Katalysators, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ausschliesslich von der Temperatur abhängig, so dass sich die Zahl der Molekeln, welche eine grössere Energie als die kritische aufweist, auch geändert hat, so ist dies nur möglich durch Änderung des kritischen Wertes der Energie[1]). Es liegt somit auf der Hand, das Medium bzw. den Katalysator verantwortlich zu machen für einen Einfluss auf die kritische Amplitude bzw. der kritischen Rotationsgeschwindigkeit. D. h.: es werden auf das Medium bzw. auf die Molekel Kräfte ausgeübt, die eine Änderung in dem Zusammenhang der Atomgruppen der Molekel erzeugen.

[1]) Selbstverständlich ist es auch denkbar, dass unter dem Einfluss des Katalysators bzw. des Mediums Vibrationen oder Rotationen auftreten, die noch nicht bestanden. Dies kann sowohl stattfinden infolge der Tatsache, dass sich mit dem Katalysator eine neue Verbindung gebildet hat, als auch dadurch, dass der geänderte Zustand der Molekel unter dem Einfluss des Katalysators eine bereits vorhandene Bindung dermassen beeinflusst hat, dass an jener Stelle eine Rotation oder Vibration auftritt, indem das betreffende Quant nunmehr der mittleren Translationsenergie vergleichbar ist.

6. Derartige Kräfte sind immer vorhanden, ausser wenn es sich um ein verdünntes Gas handelt. Sobald dieses verdichtet wird und die Molekeln (welche wir uns gleichartig denken), sich einander nähern können, treten im allgemeinen die Erscheinungen ein, welche in dem Faktor a der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung zum Ausdruck kommen, d. h. das resultierende Dipolmoment der Molekeln fängt an eine Rolle zu spielen bei den geringen Distanzen, die im Mittel zwischen den Molekeln existieren. Ist das Gas zur Flüssigkeit geworden, so werden diese Anziehungen fast stets so gross, dass im allgemeinen die Bildung von Doppelmolekeln und grösserer Komplexe anzunehmen ist [Assoziation[1])].

Handelt es sich nicht um gleiche Molekeln, so kann das Ergebnis dieser Kräfte selbstverständlich noch viel eingreifender sein. Selbst falls der Unterschied in der Struktur der Molekeln auf eine Spiegelbildisomerie beschränkt bleibt, ist die Möglichkeit bereits vorhanden, dass sich racemische Verbindungen bilden, während bei grösseren Differenzen das Auftreten mehrerer Verbindungen, wie sich aus der Schmelzkurve ergibt, gar nicht selten ist. Nun brauchen meist die Kräfte, welche die Molekeln (B) eines Mediums auf ein davon verschiedenes Molekül (A, die Substanz, welche sich an der betreffenden Reaktion beteiligt) ausüben, nicht so geartet zu sein[2]), dass sich eine Verbindung AB in festem Zustande abscheiden wird, weder derart, dass man in der Lösung das Vorhandensein eines geringen Betrages schwacher Komplexe anzunehmen braucht. Zweifelsohne aber wirken auf die Molekeln A Kräfte, welche die umringenden Molekeln B darauf ausüben und diese sind nicht nach dem Schwerpunkt der Molekel gerichtet, sondern nach bestimmten Atomen des Moleküls. Infolgedessen tritt eine Änderung ein in dem Komplex von Punkten und Kräften, welche zusammen A bilden, mit anderen Worten, es tritt eine Deformierung der Molekeln ein.

Jedes Medium ist demnach zu betrachten als ein Kraftfeld, in welches die Molekeln A gebracht werden. Dieses Feld besteht dann tatsächlich aus den gesamten Streufeldern der Molekeln B; selbst wenn

---

[1]) Völlig hiermit in Übereinstimmung ist die Tatsache, dass das Absorptionsspektrum eines Gases aus Linien besteht, während bei einer Flüssigkeit sich diese Linien zu Banden verbreitern, wiederum weil jede Molekel sich in dem elektrischen Felde der dieselbe umgebenden Molekeln befindet. [2]) Die immer auftretenden Wärme- und Volumeffekte beim Mischen zweier Flüssigkeiten sind die Äusserungen dieser gegenseitigen Kräfte.

diese chemisch gesättigt sind, üben sie dennoch Kräfte nach aussen hin aus. Es leuchtet ohne weiteres ein, dass infolge der Wärmebewegung fortwährend andere Teile der Molekeln in ihre gegenseitigen Kraftfelder kommen werden, aber unter den unendlich vielen möglichen Deformationen ist eine bestimmte für jedes Medium die wahrscheinlichste. Diese beherrscht das Verhalten von A, insofern es das Lösen einer bestimmten Bindung betrifft[1]). Denn die Folge einer derartigen Deformation gerade ist, dass für eine bestimmte Bindung in der Molekel eine andere Zahl Quanten erfordert wird, um den kritischen Wert zu erreichen. Das Atom bzw. die Gruppe, welche mittels dieser Bindung mit dem übrigen Teil der Molekel vereinigt ist, kann nach dem Eintreten der Deformation mehr oder weniger unter dem Einfluss der übrigen Atome der Molekeln gekommen sein. Dann werden zur Erreichung der kritischen Amplitude mehr bzw. weniger Quanten erfordert, als für die isolierte Molekel A, d. h. bei gegebener Temperatur befindet sich ein geringerer bzw. grösserer Bruchteil der Molekeln in jenem kritischen Zustand, welcher erfordert wird zur Ermöglichung einer Reaktion.

Völlig in Übereinstimmung mit dem soeben Gesagten ist das Verhalten von Verbindungen, welche durch Substitution in der Molekel selbst leicht ein Atom abspalten können.

Essigsäure in Wasser gelöst, hält das H-Atom der Carboxylgruppe sehr stark fest (geringe Dissoziation). Die Substitution in der CH_3-Gruppe, welche sich in der γ-Lage dem genannten H-Atom gegenüber befindet, kann bewirken, dass die Zahl abgespaltener H-Atome in jedem Moment eine viel grössere ist. Durch diese Substitution sind somit die Kräfte, welche das H-Atom im Molekül halten, stark geschwächt, bzw. es ist die normale Amplitude eine viel grössere geworden. Das Auflösen in verschiedenen Medien hat in gleicher Weise einen grossen Einfluss auf die Leichtigkeit, mit der eine Molekel dissoziiert, d. h. auf die Kräfte oder Amplituden, welche zu der Bindung der Molekel an der betreffenden Stelle gehören[2]).

[1]) Boeseken hat zur Erklärung der Katalyse den Begriff „Dislokation" der Bindungen verwendet. Eine Zusammenfassung seiner Theorie findet sich Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 458. 1926; **46**, 574. 1927. [2]) Auch die optische Drehung als Funktion des Lösungsmittels lässt sich mit der Deformation in Zusammenhang bringen. Hierauf wurde bereits von Landolt (Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. S. 210. Braunschweig 1898) hingewiesen. Wir kommen darauf später (S. 220) zurück.

Die Änderung, welche das Verhältnis zwischen den Mengen der Keto- und Enolformen, z. B. beim Acetessigester[1]), infolge des Auflösens in verschiedenen Medien erfährt, zeigt, wie infolge der Deformation eine bestimmte Struktur mehr in den Vordergrund tritt.

7. Wir wollen nunmehr den Einfluss, den das Medium von der gelösten Substanz erfährt, näher betrachten. Auf die Molekeln des Mediums wirken Kräfte, welche denjenigen gleich und entgegen gerichtet sind, welche sie ausüben. Gehen wir von dem reinen Medium aus, so ist darin, wenn wir von den Grenzschichten absehen, überall eine gleiche Zahl Molekeln pro Volumeinheit vorhanden. Das Vorhandensein einer gelösten Substanz ändert die Sachlage stets, und zwar nach zwei Richtungen. Da als Regel der Schwerpunkt positiver und negativer Ladungen in der Molekel nicht zusammenfallen wird (die Molekel wird somit als Regel ein Dipolmoment aufweisen), wird die Substanz A eine richtende Wirkung auf die Molekeln des Lösungsmittels ausüben. Ausserdem aber wird in der unmittelbaren Nähe einer Molekel A pro Volumeinheit eine grössere bzw. geringere Anzahl Molekeln B vorhanden sein (dies hängt von der Art der zwischen A und B wirkenden Kräfte ab), als an Stellen in dem Medium, welche weiter von den Molekeln A entfernt sind. Im allgemeinen wird der letztgenannte Effekt wohl gering sein. Dieser kann demnach nicht die Erklärung sein für die Tatsache, dass die Wirkung eines Mediums manchmal sehr spezifisch und stark ausgesprochen ist. Dieser in manchen Fällen sehr starke Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht nur beherrscht werden von den allgemein auftretenden Effekten der Orientierung und Konzentrationsänderung in dem Medium, sondern von einer tiefer eingreifenden Änderung in der Struktur der Molekeln, von einer Deformation, oder auch durch die Bildung wahrer Komplexe, welche die gegenseitigen Distanzen und Amplituden der Gruppen in der Molekel zu ändern imstande sind. Auf diesen Komplex wird Druck einen Einfluss ausüben, der mit den oben genannten Effekten zusammenhängt, welche nunmehr von dem Komplex selbst auf das Medium ausgeübt werden. Welche Erscheinungen dürfen wir erwarten, falls das Medium zwei verschiedene Molekelarten enthält?

Es beeinträchtigt die Allgemeinheit unserer Diskussionen in keiner Weise, macht dagegen die Vorstellung deutlicher, falls wir ein konkretes Beispiel wählen.

[1]) K. H. Meyer, Ann. **380**, 229. 1911. Ber. **45**, 2843. 1912. **47**, 826. 1914.

Wir betrachten zu diesem Zwecke Bornylacetat, welches sich in einem Gemisch von Wasser- und Alkoholmolekeln befindet. Es bildet die Verseifung dieses Esters in diesem Medium den Hauptgegenstand des experimentellen Teiles der vorliegenden Untersuchung, welche den Zweck verfolgt, die Konsequenzen der hier entwickelten Ansichten experimentell zu prüfen. Diese Reaktion entspricht dem bereits früher studierten Fall der Verseifung des Äthylesters der *o*-Methoxyzimtsäure in einem Wasser-Alkoholgemisch[1]). Die Theorie, welche unten folgt, fusst gleichfalls auf den Ergebnissen, die bei jener Untersuchung erhalten wurden. In beiden Fällen ist der gelöste Stoff (der Ester) in Wasser sehr schwer löslich und sehr leicht löslich in Alkohol. Ausserdem können wir uns denken, dass diese Estermolekeln aus zwei Teilen aufgebaut sind, welche sich den beiden Bestandteilen des Mediums gegenüber in sehr verschiedener Weise verhalten. In dem einen Fall ist es die Bornylgruppe, welche die Schwerlöslichkeit der Molekel in Wasser bedingt, in dem anderen der organische Säurerest, während die anderen Hälften sich dem Wasser gegenüber viel weniger abgeneigt verhalten. Falls somit eine Molekel Bornylacetat umgeben ist von Wasser- und Alkoholmolekeln, wird sich die Vorliebe, welche die Bornylhälfte der Molekel dem Alkohol gegenüber zeigt, äussern durch eine Konzentrationsänderung des Mediums an der Stelle, wo sich diese Hälfte der Molekel befindet, einer beliebigen Stelle in dem Medium gegenüber, welche nicht in der unmittelbaren Nähe der Bornylgruppe ist. Ebenso wie auch nach Langmuir und Harkins Molekeln in der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Lösungsmittel gerichtet werden infolge der Kräfte, die auf bestimmte Teile einer Molekel ausgeübt werden, so wird hier umgekehrt die gelöste Substanz eine teilweise Trennung des Wassers und Alkohols in dem Medium erzeugen an der Stelle, wo sich die Bornylgruppe befindet. Dies geht also hinaus auf eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses, in bezug auf die Bruttozusammensetzung auf der einen Seite der Molekel. Wir können uns dies auch so vorstellen: Es wirken in der Lösung gewisse Kräfte zwischen den Bornylacetatmolekeln und den Wasser- und Alkoholmolekülen. Ist in dem Medium eine zu grosse Menge Wasser vorhanden, so vereinigen sich die Bornylacetatmolekeln zu Tropfen, während ein Zusatz von Alkohol diesen Vorgang verhindert. Die Kraft, welche zwischen der Bornylhälfte einer Molekel und einer Wassermolekel

[1]) A. L. Th. Moesveld, Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923.

wirkt, ist also eine ganz andere, als die zwischen dieser und einer Alkoholmolekel wirkende, so dass Wassermoleküle aus der Nähe dieser Hälfte der Molekel abgestossen, Alkoholmolekeln dagegen dorthin gezogen werden. Nur eine genügende Menge Alkoholmolekeln ist imstande zu verhindern, dass die Bornylacetatmoleküle, welche sich aus der Nähe von Wassermolekeln flüchten, einander so stark anziehen, dass sie zu Tropfen zusammenfliessen. An der Acetathälfte der Estermolekel kann sich die Verteilung von Wasser und Alkohol in umgekehrtem Sinne ändern, bzw. wenig stark in demselben Sinne, in bezug auf den Zustand des Mediums an einer Stelle, welche sich nicht in der unmittelbaren Nähe der gelösten Substanz befindet. Statt eines Mediums, in welchem in jedem Volumelement dasselbe Verhältnis zwischen den Mengen Alkohol und Wasser besteht, ist unser Medium nunmehr infolge des Auflösens einer Substanz, wie Bornylacetat, zu einer regelmässigen Raumschablone von Konzentrationsabweichungen geworden. Wäre es möglich, ohne weiteres plötzlich sämtliche Molekeln der gelösten Substanz zu entfernen, so würde die homogene Verteilung sich auf die Dauer wieder durch Diffusion einstellen. Die Kraft, welche die Bornylhälfte der Molekel auf seine unmittelbare Umgebung ausübt und welche dem Diffusionsbestreben der ungleich verteilten Wasser- und Alkoholmolekeln das Gleichgewicht hält, ist der Kraft, welche dieser Teil des Mediums auf die Bornylhälfte der Estermolekel ausübt, gleich und entgegengesetzt. Die Richtung dieser Kraft wird derjenigen des stärksten Konzentrationsfalles gleich sein; sie wird annähernd der Richtung der Bindung zwischen den beiden Hälften der Molekel entsprechen, welche sich dem Medium gegenüber so ganz verschieden verhalten. Es wird ja die Alkoholkonzentration am stärksten von dem Bruttowerte abweichen an dem Pol der Bornylhälfte, wo der Einfluss der anderen Hälfte sich am wenigsten fühlbar macht, während das Medium in der Nähe jenes Pols hauptsächlich das hinweggedrängte Wasser hat aufnehmen und den fortgezogenen Alkohol hat abgeben müssen. Wenn man in der Betrachtung von DEBYE und HÜCKEL[1]) über ein positives Ion und seine Umgebung, welche aus anderen positiven und negativen Ionen besteht, an Stelle des positiven Ions Bornylacetat, an Stelle der anderen positiven Ionen Wasser und an Stelle der negativen Ionen Alkohol setzt, so hat man

[1]) Eine Übersicht findet sich in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **3**, 190. 1924, wo sich auch eine ausführliche Literaturangabe findet; neuere Literatur in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 155. 1927.

nur noch die Ladungen durch die für jene Molekeln geltenden Abstossungen und Anziehungen[1]) zu ersetzen, um ihre Resultate auf diesen Fall anwenden zu können. Der Unterschied liegt in der Tatsache, dass die Umgebung eine unsymmetrische ist, da die Estermolekel aus zwei sehr verschiedenen Teilen besteht, während auch die Grösse des Effekts eine andere ist, weil statt freier Ladungen Dipolmomente hier eine Rolle spielen[2]). Die Kraft, welche von dem Medium auf die Bornylhälfte der Molekel ausgeübt wird, dankt ihr Entstehen den Alkoholmolekeln, welche fortzudiffundieren versuchen und den Wassermolekeln, die dieselben ersetzen müssen. Erstere werden angezogen und müssten sich auf grössere Distanz begeben, falls sie ihrer Neigung zum Diffundieren folgen könnten, letztere werden abgestossen, bzw. weniger stark angezogen und befinden sich in grösserer Distanz. Die hier auftretenden Kräfte nehmen schnell ab, wenn die Distanzen grösser werden, so dass die Neigung, das Lösungsmittel durch Diffusion wieder in homogenen Zustand zu bringen, sich in einer resultierenden Kraft äussert, die von der Bornylhälfte dem Medium zugerichtet ist in der oben genannten Richtung der Bindung der beiden Hälften der Estermolekel. Die stärker angezogenen Alkoholmolekeln, die fortzudiffundieren bestrebt sind, tragen dazu mehr bei, als die schwächer abgestossenen Wassermolekeln (welche sich in grösserer Distanz befinden), welche in gleichem Betrage dorthin diffundieren. Verhält sich die andere Hälfte der Molekel in der gleichen Art und Weise dem Wasser-Alkoholgemisch gegenüber, wie die soeben zum Beispiel gewählte Bornylgruppe (also in einem Falle wie beim Benzylbenzoat), so handelt es sich an beiden Polen der Molekel um einen Überschuss an Alkohol und ein Defizit an Wasser. Es wirken dann zu beiden Enden der Molekel Kräfte, welche dem Medium zu gerichtet sind und somit gleichfalls eine Chance auf Deformation darstellen. Für die experimentelle Untersuchung liegt hier aber die Schwierigkeit vor, dass derartige Verbindungen sich nur in alkoholreichen Medien in Lösung bringen lassen, dann aber häufig eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen.

Ist auf der anderen Seite der Molekel Wasser der meist gewünschte Komponent, so wird das Bestreben zur Hebung der Konzentrationsdifferenzen in derselben Weise, wie für die Bornylhälfte beschrieben

[1]) Eventuell stärkere und schwächere Anziehungen. [2]) Diese viel geringeren Kräfte können dennoch einen grossen Effekt haben, weil Reaktionsgeschwindigkeiten gegen geringe Änderungen sehr empfindlich sind, in diesem Falle gegen geringe Änderungen der Amplitude der reagierenden Gruppe.

wurde, Anlass geben zum Entstehen einer Kraft, die dem Medium zu gerichtet ist. Die Ausführungen bleiben dann dieselben; man hat dann nur anstatt Alkohol, Wasser zu lesen und umgekehrt. Zur Vermeidung eines möglichen Missverständnisses weisen wir darauf hin, dass die auf S. 182 beschriebenen Effekte der Orientierung und Verdichtung offenbar auch in dem Falle auftreten, wo es sich um ein gemischtes Medium handelt, und zwar nachdem die Auswechslung der Bestandteile in der oben erörterten Art und Weise stattgefunden hat. Der Unterschied in dem Verhalten zwischen einem einfachen und einem gemischten Medium unter dem Einfluss der gelösten Substanz ist somit der, dass in dem letztgenannten Falle noch ein zweiter Effekt, nämlich die Ausbildung von Heterogenitäten in der Konzentration der Komponenten des Mediums sich dem anderen zuordnet.

Es ergibt sich also, dass die Deformation in einem gemischten Medium, dessen Komponenten sich der gelösten Substanz gegenüber sehr verschieden verhalten, in der Regel grösser sein wird als in einem einfachen Medium, und zwar als Folge der Möglichkeit einer teilweisen Trennung der Komponenten des Mediums. Diese Deformation wird in einer Dehnung der Molekel bestehen nach der Bindung, die die zwei ungleichen Hälften derselben zusammenhält. In dem einfachen Medium tritt nur eine geringe Konzentrationsänderung ein infolge positiver bzw. negativer Verdichtung des Mediums um der gelösten Substanz herum oder um eine der vorhandenen Gruppen. Dadurch ist denn auch der Wert der deformierenden Kraft auf einen geringen Betrag beschränkt, insofern diese dem Bestreben des Mediums, durch Diffusion vollkommen homogen zu werden, zuzuschreiben ist. Letzteres ist nur dann wahr, falls wir die spezifische Wirkung des Mediums, welche zu einer Komplexbildung führen kann, ausser Betracht lassen. Aber auch in dem reinen Lösungsmittel ist eine gewisse Trennung denkbar. Assoziation ist ja eine sehr allgemein auftretende Erscheinung und das Verhältnis zwischen den verschiedenen Molekelarten wird in der Nähe einer Molekel der gelösten Substanz wohl ein anderes sein, als in dem freien Raum des Mediums. Die Gegensätze aber im Verhalten der gelösten Substanzen gegenüber, welche, falls ein Unterschied in den Komponenten vorliegt (z. B. Wasser und Alkohol), eine so wichtige Rolle spielen, werden, falls es sich um Pseudokomponenten handelt, viel geringer sein, während auch stets ein Gleichgewicht sich einstellt zwischen den einfachen Molekeln des Lösungsmittels und den assoziierten Komplexen.

Dennoch ist es möglich, dass ein geringer Effekt eintritt, weil die für die Assoziation gültige Gleichgewichtskonstante einen anderen Wert wird aufweisen können in dem freien Medium, als in der Nähe einer Molekel der gelösten Substanz. In sehr ausgesprochener Weise tritt diese Erscheinung zutage beim Wasser, dessen Assoziationskonstante sich unter dem Einfluss von Ionen sehr stark ändert. Mit dieser Tatsache hängt die Verschiebung zusammen, welche die Temperatur des Dichtemaximums infolge der Gegenwart von Salzen erfährt[1]).

Wenn es sich um ein gemischtes Medium handelt, haben wir noch die Frage zu beantworten: Wann sind die Bedingungen für eine Deformation am günstigsten? Dies wird der Fall sein, wenn die Ungleichheit der Konzentration im freien Medium und in der Nähe der aktiven Gruppe ihren grössten Wert hat. Reicht die Menge einer der Komponenten des Mediums gerade dazu aus, den Ester in Lösung zu halten, so wird bei der nämlichen Verschiebung[2]) der Wasser- und Alkoholmolekeln pro Volumeinheit die prozentuelle Konzentrationsverschiebung eine maximale sein, und durch diese wird das Bestreben zur Diffusion bestimmt, ebenso wie die deformierende Kraft.

Fängt die Trennung des Esters erst an, falls z. B. 10% Wasser in dem Alkohol vorhanden ist, und sind die Kräfte, welche die Bornylhälfte auf das Wasser und den Alkohol ausüben derart, dass, berechnet auf 100 Mol 3 Molekeln Wasser durch 3 Molekeln Alkohol ersetzt werden in der Nähe der Bornylgruppe, so sind die Verhältnisse zwischen den Konzentrationen, welche sich durch Diffusion[3]) wieder ausgleichen müssen: $\frac{10-3}{10+3}$ für das Wasser und $\frac{90-3}{90+3}$ für den Alkohol. Wäre das Medium ein 50%iger Alkohol, so würden diese Verhältnisse sein: $\frac{50-3}{50+3}$ bzw. $\frac{50-3}{50+3}$, d. h. bedeutend näher zu Eins liegen. Je weniger nahe die Konzentration zum kritischen Wert liegt, um so weniger „feindselig" steht das Medium dem gelösten Stoff gegenüber und um so weniger braucht das Verhältnis zwischen den Bestandteilen geändert zu werden.

---

[1]) W. D. Bancroft, J. physic. Chem. **30**, 1194. 1926. [2]) Sehr wahrscheinlich wird indes die prozentuelle Verschiebung eine geringere sein in dem Masse, wie das Medium reicher ist an dem Komponenten, welcher stärker angezogen wird (in casu dem Alkohol). [3]) Vgl. J. J. van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. S. 20. Braunschweig 1906.

Man könnte es vielleicht als eine Schwierigkeit betrachten, dass in den obigen Ausführungen die Kräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben, bis in sehr grosse Entfernungen zum Ausdruck kommen müssen. Dies ist indes nur scheinbar, es ist eine Folge des statischen Bildes, das wir von der Lösung gegeben haben und welches der Wirklichkeit nicht entspricht. In dem oben genannten Falle der Verseifung von 0·01 norm. Bornylacetat in einem etwa 30%igen Alkohol-Wassergemisch liegt das Verhältnis zwischen den Molekelzahlen so, dass im Mittel sich zwischen 2 Molekeln Bornylacetat 12 Molekeln Wasser und 6 Molekeln Alkohol befinden (gerechnet in gerader Linie nach drei untereinander senkrechten Richtungen). Stellt man sich dieses als ein festes Gitter vor, so würden die oben genannten Konzentrationsänderungen in der unmittelbaren Nähe der gelösten Substanz bzw. mitten in dem Medium Kräfte erfordern, welche sich über mehrere Molekulardistanzen fühlbar machen würden. Kinetisch betrachtet, bedeutet dies, dass bei den ununterbrochenen Bewegungen der drei verschiedenen Molekülarten sich unter dem Einfluss der gegenseitig wirkenden Kräfte nicht eine vollkommen homogene Verteilung ausbildet, sondern als wahrscheinlichster Zustand ein solcher, dass sich an der Bornylhälfte der gelösten Molekel eine Atmosphäre befindet, welche mehr Alkohol und weniger Wasser enthält, als der Bruttozusammensetzung des Mediums entspricht. Diese Atmosphäre bewegt sich mit der Estermolekel nicht wie ein massives Ganzes, sondern es werden neue Molekeln aufgenommen und alte losgelassen, während die Zahl der mitgeführten gewisse Schwankungen aufweist und sich auch ändern muss, falls das Nähern von zwei Estermolekeln, welche ihre Bornylhälften einander zuwenden, eine grössere Anhäufung des Alkohols erfordert, um vorzubeugen, dass diese Molekeln sich zu einem grösseren Komplex vereinigen.

8. Aus dem Vorangehenden lassen sich noch nicht ohne weiteres bestimmte Schlüsse ziehen über den Einfluss einer Änderung in der Zusammensetzung des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir haben ja bisher nur die Änderung eines einzigen Faktors in Betracht gezogen, während diese Änderung des Mediums noch ganz andere Folgen ausser den erörterten haben kann. So haben wir nicht auf die Änderungen geachtet, welche die Molekeln der anderen sich an der Reaktion beteiligenden Substanzen seitens des Mediums erfahren. Für unser Problem ist es indes von mehr Bedeutung zu fragen, welchen Einfluss eine Änderung des Druckes haben wird, falls alle anderen Bedingungen unverändert bleiben. Durch eine Vergrösserung des

äusseren Druckes bringt man sämtliche Molekeln näher zueinander; dies wird eine Vergrösserung sämtlicher Effekte bedingen, welche von den gegenseitigen Kräften der Molekel abhängen. Wir haben somit speziell den Wert des Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit ins Auge zu fassen. In erster Linie können wir untersuchen, ob die Schlüsse unserer Ausführungen sich in Übereinstimmung befinden mit den bereits bekannten Tatsachen über die Grösse des Druckkoeffizienten. Wie bereits oben (§ 1, S. 169) mitgeteilt wurde, ist in wässerigen Lösungen bisher nur die Inversion des Rohrzuckers[1]), die Verseifung des Äthylacetats[2]) und die Reaktion zwischen Bromwasserstoff und Bromsäure[3]) untersucht worden.

In verdünnter alkoholischer Lösung ist die Verseifung des Äthylesters der *o*-Methoxyzimtsäure[4]) genau studiert worden, und zwar in 31%igem bzw. 42·5%igem Alkohol, während an einer Anzahl anderer Ester vorläufige Messungen in verschiedenen gemischten Medien angestellt wurden. Tabelle 2 enthält den Wert der Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt als Quotient der Geschwindigkeit bei 1500 Atm. Druck und derjenigen bei 1 Atm. Bei den genannten vorläufigen Messungen handelt es sich um annähernde Angaben.

Aus diesen Zahlenwerten ergibt sich nunmehr folgendes:

1. Bei den Reaktionen in Wasser ist der Einfluss des Druckes ein relativ geringer; die Geschwindigkeit unter Druck kann grösser bzw. kleiner sein als bei 1 Atm. Druck $\left(\frac{k_{1500}}{k_1} > 1 \text{ bzw. } < 1\right)$.

2. In einem gemischten Medium ist in allen untersuchten Fällen der Effekt des Druckes ein bedeutend grösserer, derselbe ist stets positiv. Bei diesen Verseifungen wurde mit verschiedenen gemischten Medien gearbeitet; Wasser war dabei aber stets einer der Komponenten. Als zweiter Komponent fungierte eine der nachstehend aufgeführten Stoffe: Methylalkohol, Äthylalkohol (in mehreren Konzentrationen), Propylalkohol, Aceton, Pyridin (in mehreren Konzentrationen). Dieser grössere Effekt des Druckes hängt nach obigen Ausführungen zusammen mit der grösseren Chance auf Deformation, welche

[1]) Ernst Cohen und R. B. de Boer, Z. physikal. Chem. **84**, 41. 1913. Ernst Cohen und A. M. Valeton, Z. physikal. Chem. **92**, 433. 1917. [2]) Ernst Cohen und H. F. G. Kaiser, Z. physikal. Chem. **89**, 338. 1915. [3]) A. L. Th. Moesveld, Z. physikal. Chem. **103**, 486. 1923. [4]) A. L. Th. Moesveld, Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923.

Tabelle 2.

Art der Reaktion	Temp. in Grad C	Lösungsmittel	Einfluss des Druckes k_{1500}/k_1
A			
Inversion Rohrzucker, $^1/_{16}$ norm. HCl	25	Wasser	0·75
„ „ $^1/_2$ „ CH_3COOH	25	„	1·05
„ „ $^1/_2$ „ CO_3COOH	35	„	1·06
„ „ $^1/_2$ „ CH_3COOH	45	„	1·09
Verseifung Essigsäureäthylester	2·4	„	1·37
Bromsäure + Bromwasserstoff	1	„	0·83
„ + „	15	„	0·85
„ + „	25	„	0·85
„ + „	39	„	0·84
Verseifung *o*-Methoxyzimtsäureäthylester .	25	31 proz. Äthylalkohol	2·34
„ „	25	42·5 „ „	2·15
B			
Verseifung *o*-Methoxyzimtsäureäthylester .	25	25 proz. Äthylalkohol	± 2·6
„ „	25	15 „ Pyridin	± 2·2
„ „	25	38 „ Methylalkohol	± 2·1
„ „	25	28 „ Aceton	± 2·8
„ „	25	20 „ Propylalkohol	± 2·7
„ *o*-Methoxybenzoesäureäthylester	25	7 „ Äthylalkohol	± 2·0
„ „	25	2·5 „ Pyridin	± 2·4
„ Benzoesäureäthylester	25	18 „ Äthylalkohol	± 2·3
„ Anthranilsäureäthylester	25	3 „ „	± 1·9
„ Benzoesäurebenzylester	25	37 „ „	± 3·0
„ Linalylacetat	25	28 „ „	± 2·7
„ Cinnamylcinnamat	25	53·5 „ „	± 2·1
„ Zimtsäureäthylester	25	28 „ „	± 2·5
„ Bornylacetat	25	31 „ „	± 4·5
„ „	25	41 „ „	± 3·9
„ „	25	19 „ Propylalkohol	± 4·5
„ „	25	22·5 „ Pyridin	± 3·5

in einem gemischten Medium dem einfachen gegenüber existiert. Ist der Deformationseffekt ein geringer, wie es in dem einfachen Medium der Fall ist, so können die anderen Effekte, welche auftreten, jenen völlig überdecken.

3. In 31%igem Alkohol ist der Druckkoeffizient bedeutend grösser als in 42·5%igem. Auch dies befindet sich in Übereinstimmung mit

unseren obigen Betrachtungen. Die Deformation ist am grössten in dem Medium, welches gerade noch imstande ist, den Ester in Lösung zu halten.

4. In denjenigen Fällen, in welchen der Druckkoeffizient so bedeutend ist, dass man dessen Änderung mit dem Druck näher studieren konnte, ergab sich, dass diese Änderung mit steigendem Druck ziemlich stark zunimmt[1]). Der Einfluss des Druckes auf viele andere Eigenschaften, wie auf das elektrische Leitvermögen, der Kompressibilität usw. nimmt bei steigendem Druck ab. Auf diese eigentümliche Tatsache wurde bereits früher die Aufmerksamkeit gelenkt[2]), ohne dass man damals indes eine Erklärung dafür zu geben versuchte. In dem hier entwickelten Schema ist dieses Ergebnis indes begreiflich: je näher die Molekeln zueinander gebracht wurden, um so grösser ist deren gegenseitige Störung. Wäre es möglich, bei Drucken weit oberhalb 1500 Atm. zu arbeiten, wo (wie sich aus der sich stets stärker vermindernden Kompressibilität ergibt) die Molekeln sich sehr stark dem weiteren Zusammendrücken widersetzen, d. h. die gegenseitigen Kräfte einen sehr hohen Wert behalten, so wäre eine gewaltig grosse Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Drucke zu erwarten. Wir hoffen hierauf zurückzukommen, sobald unser neues Instrumentarium für Drucke bis 5000 Atm. fertiggestellt und zu derartigen Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten eingerichtet worden ist.

9. Nachdem wir nunmehr festgestellt haben, dass die bisher bekannten Tatsachen sich mit unseren Ausführungen in Übereinstimmung befinden, wollen wir uns jetzt die Frage vorlegen, ob es möglich ist, an Hand des skizzierten Bildes betreffs der gegenseitigen Beziehungen zwischen dem Medium und der gelösten Substanz gewisse Voraussagen zu machen. Dies ist nun tatsächlich der Fall: Dabei sind folgende drei Möglichkeiten von uns in Betracht gezogen:

1. Falls es uns gelingt, in der einen oder anderen Weise der Bildung von Konzentrationsdifferenzen in dem gemischten Medium entgegenzuwirken, muss sich dies äussern in einer Herabsetzung des Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit. Nun wird eine Temperaturerhöhung die Wärmebewegung der Molekeln vergrössern und die Bildung von Verschiedenheiten in der Wasser-Alkoholverteilung

[1]) Z. physikal. Chem. **105**, 466. 1923. Der wahre Druckkoeffizient ist bei 1500 Atm. Druck fast zweimal so gross, als bei 1 Atm. in 31%igem Alkohol, um ein geringes kleiner als fast zweimal in 42·5%igem Alkohol. [2]) Z. physikal. Chem. **105**, 470. 1923.

entgegenwirken. In derselben Art und Weise widersetzt sich die mit der Temperatur zunehmende Wärmebewegung der Orientierung von Dipolen, was den negativen Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante zur Folge hat[1]). Es ist demnach zu erwarten, dass eine Temperaturzunahme eine Abnahme des Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt. Zu gleicher Zeit aber befindet sich infolge der Temperaturerhöhung das Medium nicht mehr so nahe zu seiner kritischen Zusammensetzung, welche gerade genügt, um den Ester in Lösung zu halten, wenigstens wenn, wie es meist der Fall ist, die Löslichkeit in dem gemischten Medium mit der Temperatur zunimmt, so dass, falls die Konzentration des Esters konstant bleibt, das Medium bei höherer Temperatur eine grössere Menge des am wenigsten löslichen Komponenten in Lösung halten kann (in diesem Falle Wasser).

2. Wir können nun versuchen, diese letztgenannte Folge einer Temperaturerhöhung zu kompensieren, und zwar durch Erhöhung der Esterkonzentration um einen so grossen Betrag, dass die Löslichkeit wieder fast erreicht wird. Lassen wir die Natronkonzentration unverändert, um eine so gering wie mögliche Anzahl Änderungen gleichzeitig anzubringen, so können wir somit bei erhöhter Temperatur miteinander vergleichen: a) die Verseifung mit äquivalenten Mengen Ester und Natron, welche dieselbe Konzentration haben als die, welche bei tieferer Temperatur benutzt wurden (welche somit einen geringeren Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen müsste, als unter genau denselben Verhältnissen bei tieferer Temperatur) und b) die Verseifung mit überschüssigem Ester, während die Natronkonzentration dieselbe ist als im Falle a) und auch alle Verhältnisse die gleichen sind. Dabei müsste dieser Esterüberschuss in so weiten Grenzen genommen werden, dass das Medium noch gerade die ganze Estermenge in Lösung halten kann. Wir müssen dann erwarten, dass im letztgenannten Falle der Druckkoeffizient wieder zugenommen hat.

Dieser Fall ist übrigens sehr merkwürdig. Man würde bei den hier verwendeten, sehr geringen Konzentrationen [im Falle a) sind Ester und Natron beide 0,01 norm., im Falle b) 0·016 bzw. 0·01 norm.] erwarten, dass bei demselben Druck die Reaktionskonstanten dieselben sein würden, wenn man sie mittels der Gleichungen berechnet, die für bimolekulare Reaktionen gelten, wenn es sich um äquivalente bzw.

[1]) P. Debye, Physikal. Ztschr. **13**, 97. 1912.

nichtäquivalente Konzentrationen handelt. Ergibt sich hier also dennoch ein Unterschied in den Druckkoeffizienten, so nehmen die Werte der Reaktionskonstanten in beiden Fällen mit dem Druck nicht in derselben Weise zu und man steht hier dann einem autokatalytischen Effekt gegenüber, der mit dem Druck zunimmt und welcher bereits bei derartigen geringen Konzentrationen deutlich zum Ausdruck kommt. Obwohl es nun bei oberflächlicher Betrachtung sehr merkwürdig erscheint, dass bei geringen Konzentrationsdifferenzen zwischen den reagierenden Stoffen bereits nicht mehr von einer Geschwindigkeits„konstante" die Rede ist[1]), ergibt sich dennoch beim näheren Eingehen auf diese Tatsache, dass diese Erscheinung nicht so merkwürdig ist. Setzen wir die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion den Konzentrationen der reagierenden Stoffe proportional, so entspricht dies nur dann der Wirklichkeit, falls die Zahl der Zusammenstösse der „aktiven" Molekeln und die Konzentrationen dieser letzteren den Bruttokonzentrationen proportional sind. Nun hängt aber die Zahl der günstigen Zusammenstösse noch ab von der Orientierung der reagierenden Molekeln im Moment der Begegnung und übrigens dürfte man nur dann eine Proportionalität erwarten, falls nicht die verschiedenen Molekelarten in ihren energetischen Eigenschaften verschieden wären, sich somit verhielten wie gleiche Kugeln, die nur z. B. in ihrer Farbe verschieden untereinander wären. Wenn aber, wie oben näher ausgeführt wurde, der Unterschied ein derartiger ist, dass ein Molekül sich in einer Atmosphäre einhüllt, welche in ihrer Zusammensetzung von dem reinen Medium abweicht, so lässt sich nichts anderes erwarten, als dass mit der Änderung der Konzentrationen der reagierenden Substanzen, welche eine Änderung ihrer Hüllen bedingt, sich auch der Wert der Reaktionskonstante ändert. Formell verschwindet diese Schwierigkeit, falls man den Begriff Konzentration durch die „kinetische Aktivität" [Bjerrum[2])] ersetzt. Offenbar lässt sich die genannte Erscheinung erklären durch Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, wobei in Rechnung zu ziehen ist, dass den „günstigen Fällen" nicht allen der nämliche Wert beizulegen ist. Ganz in derselben Weise treten grössere Abweichungen auf in dem Wert einer Gleichgewichtskonstante, falls bei der Begegnung der reagierenden Stoffe spezielle Kräfte auftreten, wie bei den starken

[1]) Wenigstens wenn man die Konstanten unter sich vergleicht, welche für verschiedene Anfangskonzentrationen gelten. [2]) Bjerrum, Z. physikal. Chem. 104, 406. 1923.

Elektrolyten, wo die Begegnung eines positiven Ions mit einem negativen viel wahrscheinlicher ist als die zwischen zwei positiven Ionen, ungeachtet der Tatsache, dass beide Arten in gleicher Menge vorhanden sind. Gerade durch die Betrachtung dieses spezifischen Unterschiedes, ist es DEBYE und HÜCKEL[1]) gelungen, einen ersten Schritt zu tun zur Lösung des Problems der „Anomalie der starken Elektrolyte".

3. Wir können statt überschüssigen Ester eine andere Substanz zusetzen, welche in der nämlichen Art und Weise eine partielle Trennung des Mediums herbeiführt, z. B. Borneol. Jede Borneolmolekel wird versuchen, sich mit einer Atmosphäre zu umhüllen, welche relativ reicher an Alkohol ist als das Medium. Für die Bornylacetatmolekeln bleibt dann ein Medium zurück, das bereits ärmer an Alkohol geworden ist. Der Ester ist dann wie in einem Medium aufgelöst, welches näher zur kritischen Zusammensetzung liegt, das also eine stärkere Deformation des Esters zu erzeugen imstande ist. Setzen wir also wiederum bei höherer Temperatur dem Gemisch äquivalenter Ester- und Natronmengen soviel Borneol zu, dass dieses noch gerade in Lösung bleiben kann, so soll für diesen Fall der Druckkoeffizient wieder ein grösserer sein als wenn Borneol nicht zugegen ist, falls übrigens alle Verhältnisse, auch die Temperatur, dieselben sind. Das Borneol soll in diesem Falle die Rolle eines mit steigendem Druck in seiner Aktivität zunehmenden Katalysators spielen. Für die Beschreibung der Versuche, welche angestellt wurden, um die soeben genannten Voraussagen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, verweisen wir auf S. 196.

10. Ob der Aktivierungsmechanismus zusammenhängt mit der Begegnung der Molekeln oder mit einer Strahlung bzw. mit beiden Umständen, kann dahingestellt bleiben. Die von dem Medium erzeugte Deformation ändert die mittlere Amplitude der Vibration bzw. der Rotationsgeschwindigkeit desjenigen Teiles der Molekel, welcher in der Reaktion eine Rolle spielt. Auch die Zahl der Molekeln, bei welchen diese Grössen einen bestimmten kritischen Wert überschreiten, ist eine andere und diese Zahl ist der Reaktionsgeschwindigkeit proportional. Das Instandhalten des richtigen Bruchteiles aktivierter Moleküle kann in derselben Weise vor sich gehen wie vor der Deformation.

Auch die Erklärung der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge des Druckes fusst nicht auf spezielle Annahmen über die Art und Weise, in welcher der Aktivierungsmechanismus sich durch den

[1]) DEBYE und HÜCKEL, Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 199. 1924.

Druck ändern könnte. Es würde übrigens schwer halten, die Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit auf einem bei 1500 Atm. Druck viermal so grossen Wert als der bei 1 Atm. Druck geltenden, in Zusammenhang zu bringen mit der Zunahme der Zahl der Zusammenstösse bzw. der aktivierenden Strahlungen, da die dem Druck entsprechende Volumänderung nur etwa 6% beträgt. Auch jetzt ist der Effekt zurückzubringen auf die Änderung der Amplitude bzw. der Rotationsgeschwindigkeit, welche eintritt, wenn die Molekeln durch den Druck näher zusammengebracht worden sind und grössere Kräfte aufeinander ausüben. Selbstverständlich haben die Zusammenstösse einen anderen Einfluss auf eine deformierte Molekel, als auf eine nicht deformierte, während gleichfalls andere Quanten strahlender Energie die Molekel unter den veränderten Verhältnissen in den aktivierten Zustand zu überführen imstande sind.

Erfährt nicht die reagierende Molekel selbst eine Umwandlung, sondern ist dies erst der Fall, wenn sich Zwischenprodukte gebildet haben, so sind die obigen Ausführungen offenbar auf diesen Komplex anzuwenden und nicht auf die Einzelmolekeln, welche nach der Reaktionsgleichung sich umsetzen. Tatsächlich aber existiert nur ein gradueller Unterschied zwischen einem stöchiometrisch zusammengesetzten Zwischenprodukt und einer Molekel, welche von einer bestimmten Hülle umgeben ist, welche die Rolle eines losen Komplexes spielt; d. h. in bezug auf den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber, falls man in völlig anderen Medien, auch was deren Komponenten betrifft, völlig anders zusammengesetzte Zwischenprodukte erwarten darf.

Man könnte nun schliesslich noch fragen, ob die Reaktionskonstante einer Reaktion, wie die hier studierte, nicht einen Gang aufweisen könnte, falls man den Vorgang in einem grösseren Konzentrationsintervall untersucht.

Es nimmt ja während der Reaktion die Esterkonzentration fortwährend ab, so dass das Medium stets weniger nahe seiner kritischen Zusammensetzung kommt in bezug auf die noch vorhandene Estermenge. Dieser Einfluss wird aber, in Übereinstimmung mit unserer dritten Voraussage, stets für einen grossen Teil kompensiert durch das sich aus dem Ester bildende Reaktionsprodukt, welches die Gruppe enthält, welche sich so verschieden gegen beide Bestandteile des Mediums verhält. Dass übrigens ein geringer Gang bei derartigen Reaktionen eine Rolle spielen kann, wurde bereits früher beob-

achtet[1]), obwohl derselbe damals der nicht vollkommenen Äquivalenz zwischen dem Ester und dem Natron zugeschrieben wurde (in Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissoziation in dem verwendeten Medium).

Bei der Untersuchung wurde ebenso wie früher dieser Gang durch eine geringe Änderung der Esterkonzentration eliminiert. Für Einzelheiten hierüber verweisen wir nach S. 200.

Experimentelles.

Die verwendeten Apparate.

11. Da die benutzte Apparatur bereits früher eingehend beschrieben wurde[2]), können wir uns hier kurz fassen.

Bei den Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit, welche bei 500 Atm. Druck ausgeführt wurden, kam ein Manometer zur Verwendung (Nr. 3978375), dessen Skala (0 bis 550 Atm.) in Atmosphären geteilt war.

Bei den höheren Drucken benutzten wir ein Manometer (Nr. 27), dessen Messbereich 0 bis 2500 Atm. war. Jede Teilung entsprach 5 Atm. Druck, so dass eine Schätzung auf 1 bis 2 Atm. möglich war.

Unsere Tabelle 3 enthält die Anweisungen der Manometer zu verschiedenen Zeiten.

Tabelle 3.

Nr. des Manometers	Eichung der Manometer Nr. 3978375 und 627 mittels der Druckwaage							
	Druckwaage	2. Febr. 1927	21. Febr. 1927	7. April 1927	25. April 1927	24. Juni 1927	29. Juni 1927	13. Juli 1927
3978375	500	518	—	—	518	—	519	—
27	1000	—	1057	1050	—	1045	—	—
27	1500	—	1559	1564	—	—	—	1564

Die verwendeten Stoffe.

12. Das *l*-Bornylacetat (vgl. S. 183) war von Polaks Frutal Works in Amersfoort, Holland, in Form von Kristallen geliefert worden, welche fast rein waren. Wir reinigten es durch Ausfrierenlassen. Die reinste Fraktion (Schmp. 27·5° C) wurde zu den Verseifungen verwendet.

[1]) Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923. Speziell S. 461. [2]) Z. physikal. Chem. **103**, 486. 1922.

Das Wasser war erhalten durch Destillation destillierten Wassers, wobei ein silberner Kühler zur Verwendung kam. Es wurde nur die mittlere Fraktion zu den Versuchen benutzt.

Kohlendioxydfreie Natronlauge (0·02 norm.) stellten wir uns her durch Verdünnen (mit dem oben genannten Wasser) einer Lösung, welche 12 norm. war. Sie war erhalten aus Natrium, das sich in einer Wasserdampfatmosphäre unter einer Glasglocke in einer durchlochten Nickelschale befand. Die Konzentration der Lauge wurde durch Titrieren mittels einer Bernsteinsäurelösung festgestellt. Eine Lösung (0·02 norm.) von Natriumacetat stellten wir vor jedem Versuch frisch dar. Zu diesem Zwecke mischten wir gleiche Volumina 0·04 norm. Natronlauge und 0·04 norm. Essigsäure. Letztere war erhalten durch Verdünnen von Eisessig mit Wasser, wie es zu Leitfähigkeitszwecken verwendet wird. Die Standardlösungen hoben wir in ausgedämpften Flaschen aus Jenaglas auf. Wenn es sich um alkalische Lösungen handelte, waren die Flaschen mit Hebern versehen, welche sich mittels Glashähnen verschliessen liessen, sowie in bekannter Weise mit Röhrchen, welche Natronkalk und Chlorcalcium enthielten. Der 67·4%ige Alkohol war dargestellt durch Verdünnen von absolutem Alkohol mit „Leitfähigkeitswasser".

Die Konzentrationsbestimmung während der Verseifung.

13. Dieselbe erfolgte durch Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der betreffenden Lösungen ganz in der Art und Weise, wie früher[1]) ausführlich beschrieben wurde.

Das Versuchsverfahren.

14. Wir verwendeten Lösungen in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol. Wir hatten nämlich experimentell festgestellt, dass bei 17° C, der Versuchstemperatur, der Ester in einem Medium dieser Zusammensetzung noch gerade in Lösung blieb. Die Natronlösung (0·02 norm.) wurde ohne Alkoholzusatz dargestellt; den Ester löste man in Alkohol einer derartigen Konzentration, dass beide Stoffe nach dem Verdünnen mit einem gleichen Volumen Natronlösung in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol in 0·01 norm. Lösung vorhanden waren. Hierzu benutzten wir eine 67·4 gewichtsprozentige Alkohollösung. Beim Mischen dieser letzteren mit der Lauge tritt eine geringe Kontraktion ein; da aber

[1]) Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923. Siehe dort speziell S. 458.

stets mit 67·4 gewichtsprozentigem Alkohol gearbeitet wurde, ist diese Kontraktion in sämtlichen Versuchen die nämliche. Bei der definitiven Berechnung von k wurde sie in Rechnung gezogen.

Die wässerigen Lösungen von Natron und Natriumacetat wurden beim Mischen mittels Pipetten zusammengebracht, die alkoholischen Esterlösungen dagegen wurden eingewogen, da das Volumen einer alkoholischen Lösung, welche aus einer für Wasser geeichten Pipette ausfliesst, ceteris paribus nicht dasselbe ist, wie das Volumen Wasser, welches aus derselben Pipette ausfliessen würde.

Die Dichte der Esterlösung ermittelten wir durch Wägung von 1 Liter derselben in einem geeichten Masskolben bei 15° C.

Es wurde dafür gesorgt, dass die Lösungen stets luftfrei waren und während des Mischens Kohlendioxyd nicht aufnehmen konnten[1].

Bevor wir die erforderlichen Eichkurven festlegten, ermittelten wir die Widerstandskapazität des Reaktionsgefässes. Dazu wurde eine $^1/_{50}$ norm. KCl-Lösung verwendet[2]. Unser KCl war zweimal aus Wasser kristallisiert und sodann bei 170° getrocknet.

Weder bei der Festlegung der Eichkurven noch bei den Verseifungsversuchen hatten wir der Widerstandskapazität unseres Reaktionsgefässes Rechnung zu tragen, da die absoluten Werte des Leitvermögens der Lösung eine Rolle nicht spielen. Dass wir dennoch die Kapazität mittels einer Standardlösung bestimmten, fand seinen Grund darin, dass es nunmehr möglich war, dann und wann zu kontrollieren, ob sich die Kapazität nicht geändert hatte. Da ausserdem während der Versuche zwei verschiedene Reaktionsgefässe zur Verwendung kamen, war es nun auch möglich, das Verhältnis zwischen den Kapazitäten der beiden Gefässe mittels der Standardlösung festzustellen. So konnte man die Reaktionskonstanten, welche mittels des einen Gefässes ermittelt waren, mit jenen, welche in dem zweiten erhalten waren, unter sich vergleichen.

Die Eichkurven legten wir bei 17·00° C für 1, 500, 1000 und 1500 Atm. Druck fest. Nachdem die Lösungen sich während etwa $^3/_4$ Stunde in der Kompressionsbombe befunden hatten, war Druck- und Temperaturgleichgewicht eingetreten. Dass dies tatsächlich der Fall war, ergab sich dadurch, dass der Widerstand der Lösung sich während

[1]) Vgl. Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923. Speziell S. 460, Absatz 1, 2 und 3.
[2]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Aufl. S. 75. Leipzig 1916.

mehrerer aufeinanderfolgender Messungen nach je 10 Minuten nicht mehr änderte.

Sodann brachten wir das Widerstandsgefäss auf den nächsten Druck, ermittelten den Widerstand nach 1 Stunde usw. und setzten diese Messungen fort, bis bei allen gewünschten Drucken der Widerstand der betreffenden Lösung bekannt geworden war. Die Tabellen 4, 5, 6 und 7 enthalten die Leitvermögen (10000:Widerstand) bei verschiedenen Temperaturen und Drucken von Lösungen, in welchen Natron und Natriumacetat in den oben genannten Verhältnissen zugegen sind. Die Normalitäten beziehen sich auf die Lauge, so dass

Tabelle 4. 17·00° C.

Druck in Atm.	0·0100 norm.		0·0075 norm.		0·0050 norm.		0·0025 norm.		0·0000 norm.	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	154·63	155·14	127·45	126·83	100·97	100·63	76·04	76·46	54·36^5	54·36
500	154·56	154·85	126·90	126·31^5	99·58	99·63	74·30^5	74·80	52·96	51·82
1000	154·49	154·83	126·70	126·00	98·77^5	98·88	72·96^5	73·49	50·09	49·82
1500	154·25	154·51	125·77	125·11	97·62	97·70	71·48^5	71·96	48·24	47·99

Tabelle 5. 22·00° C.

Druck in Atm.	0·0100 norm.		0·0075 norm.		0·0050 norm.		0·0025 norm.		0·0000 norm.	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	183·48	184·19	152·21	150·64	118·94	119·36^5	89·37	90·37	64·24	63·66
500	183·65	184·35	151·54	149·97	117·52	117·94	87·26	88·27	61·54	60·97
1000	183·79	184·51	151·04	149·46	116·33	116·80	85·62	86·54	59·22	58·70
1500	183·92^5	184·59	150·69	149·17	115·57	116·04	84·31	85·22	57·23	56·69

Tabelle 6. 27·00° C.

Druck in Atm.	0·0100 norm.		0·0075 norm.		0·0050 norm.		0·0025 norm.		0·0000 norm.	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	227·80	228·03	186·36	186·16	148·02	147·93	112·74	113·31	82·47	82·33
500	227·80	228·05	185·53	185·06	145·92	145·84	109·80	110·41	79·05	78·75
1000	227·80	228·05	184·53	184·07	144·17	144·03	107·25	197·92	76·04	75·74
1500	227·80	228·09	183·55	183·07	142·19	142·19	104·64	105·44	73·17	72·82

Tabelle 7. 32·00° C.

Druck in Atm.	0·0100 norm.		0·0075 norm.		0·0050 norm.		0·0025 norm.		0·0000 norm.	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	254·00	254·30	211·06	210·70	170·13	169·54	129·63	130·82	95·06	94·54
500	254·00	254·40	210·35	209·75	168·18	167·57	126·58	117·85	91·11	90·58
1000	254·00	254·38	209·29	208·70	166·17	165·58	123·63	125·02	87·63	87·02
1500	254·00	254·00	208·68	208·08	164·72	164·20	121·42	122·74	84·26	83·70

0·0075 norm. bedeutet, dass das Gemisch ausserdem 0·0025 norm. in bezug auf Natriumacetat war.

Für jeden Druck leiteten wir eine Gleichung ab, die das Leitvermögen der Lösungen (μ_1) als Funktion der Natronkonzentration (c) darstellt. So wurde gefunden:

Für 17·00° C:

$$\mu_1 = 54{\cdot}36 + 84{\cdot}28c + 16{\cdot}50c^2$$
$$\mu_{500} = 51{\cdot}82 + 88{\cdot}19^5c + 14{\cdot}83^5c^2$$
$$\mu_{1000} = 49{\cdot}82 + 91{\cdot}24c + 13{\cdot}76c^2$$
$$\mu_{1500} = 47{\cdot}99 + 92{\cdot}32^5c + 14{\cdot}19^5c^2$$

Für 22·00° C:

$$\mu_1 = 63{\cdot}66 + 102{\cdot}29c + 18{\cdot}24c^2$$
$$\mu_{500} = 60{\cdot}97 + 104{\cdot}50c + 18{\cdot}88c^2$$
$$\mu_{1000} = 58{\cdot}70 + 106{\cdot}58c + 19{\cdot}23c^2$$
$$\mu_{1500} = 56{\cdot}69 + 109{\cdot}52c + 18{\cdot}38c^2.$$

Für 27·00° C:

$$\mu_1 = 82{\cdot}33 + 116{\cdot}70c + 29{\cdot}00c^2$$
$$\mu_{500} = 78{\cdot}75 + 119{\cdot}08c + 30{\cdot}22c^2$$
$$\mu_{1000} = 75{\cdot}74 + 120{\cdot}84c + 31{\cdot}74c^2$$
$$\mu_{1500} = 72{\cdot}82 + 122{\cdot}20c + 33{\cdot}07c^2.$$

Für 32·00° C:

$$\mu_1 = 94{\cdot}54 + 140{\cdot}24c + 19{\cdot}52c^2$$
$$\mu_{500} = 90{\cdot}58 + 144{\cdot}12c + 19{\cdot}70c^2$$
$$\mu_{1000} = 87{\cdot}02 + 146{\cdot}88c + 20{\cdot}44c^2$$
$$\mu_{1500} = 83{\cdot}70 + 151{\cdot}32c + 19{\cdot}36c^2.$$

Mittels dieser Gleichungen liessen sich nunmehr die Werte des Leitvermögens für sämtliche Konzentrationen zwischen $c = 1$ und $c = 0$, ansteigend mit 0·05 berechnen. Die so erhaltenen Werte benutzten wir dann, um aus den Widerständen, die während der Verseifung zu verschiedenen Zeiten gemessen waren, die zugehörigen Konzentrationen durch Interpolation abzuleiten.

Der Verseifungsvorgang.

15. Nachdem in der beschriebenen Art und Weise die Eichkurven ermittelt waren, schritten wir zu den definitiven Geschwindigkeitsmessungen. Die erste Messung des Widerstands eines gegebenen Reaktionsgemisches wurde erst ausgeführt, nachdem das betreffende Gemisch sich während 1 Stunde unter dem gewünschten Druck befunden hatte.

Abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion vor sich ging, führten wir dann 13 Messungen aus mit Intervallen von je 30, 20, 15 bzw. 10 Minuten.

Das verwendete Chronometer, welches $^1/_5$ Sekunde angab, wurde dann und wann mittels der Radiozeitsignale von Greenwich kontrolliert. Die Abweichungen fielen ganz innerhalb der übrigen Versuchsfehler.

Bei den ersten Messungen, die bei 1500 Atm. Druck und 17·00° C ausgeführt wurden, ergab sich ein geringer „Gang" (in steigendem Sinne) der Reaktionskonstante.

Es könnte dies seine Ursache darin finden, dass dem Dissoziationsgrad des Natriumhydroxyds nicht Rechnung getragen war. Die Gleichung der bimolekularen Reaktion, wie sie hier zur Verwendung kommt, darf nur dann benutzt werden, falls die *OH*-Ionenkonzentration der des Esters äquivalent ist[1]).

Dies ist nur dann der Fall, wenn das Natriumhydroxyd völlig dissoziiert ist. Für eine 0·01 norm. wässerige Lösung ist dem nicht so, und a fortiori gilt dies für unsere alkoholische Lösung.

Will man den Begriff Dissoziationsgrad für einen starken Elektrolyten wie *NaOH* nicht benutzen, so tritt an dessen Stelle der „kinetische Aktivitätskoeffizient", wobei aber unsere Betrachtung dieselbe bleibt.

Dass die Annahme, dass der „Gang" der Konstanten durch das Nichtäquivalentsein der reagierenden Stoffe bedingt wird, nicht eine unbegründete Hypothese ist, möchten wir folgenderweise motivieren:

Die Reaktionskonstante für eine bimolekulare Reaktion, in welcher die reagierenden Stoffe in äquivalenten Mengen zugegen sind, ist bekanntlich:

$$k_{II} = \frac{1}{at}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right). \tag{1}$$

Sind die reagierenden Substanzen nicht in äquivalenten Mengen zugegen, so gilt:

$$k_{ab} = \frac{1}{t(a-b)}\, l \cdot \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \tag{2}$$

in welcher Gleichung a und b die Anfangskonzentrationen der beiden reagierenden Stoffe darstellen.

Nähert sich $a - b$ dem Nullwert, so soll auch k_{ab} sich k_{II} nähern, wie sich leicht nachweisen lässt. Berechnet man nun die Reaktionskonstante einer bimolekularen Reaktion mit Hilfe von (1), bei nicht

[1]) A. L. Th. Moesveld, Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923. Speziell S. 461.

völliger Äquivalenz, so macht man einen Fehler, dessen Grösse man folgenderweise berechnen kann.

Setzen wir $a - b = \varepsilon a$, so geht unsere Gleichung (2) über in:

$$atk_{ab} = \frac{1}{\varepsilon}\frac{l(1-\varepsilon)(a-x)}{a-x-\varepsilon a} = -\frac{1}{\varepsilon}\{l(a-x-\varepsilon a) - l(a-x) - l(1-\varepsilon)\}$$

$$= -\frac{1}{\varepsilon}\left\{-\varepsilon a\frac{dl(a-x)}{dx} - \frac{\varepsilon^2 a^2}{1\cdot 2}\frac{d^2 l(a-x)}{dx^2} - \right.$$

$$\left. -\frac{\varepsilon^3 a^3}{1\cdot 2\cdot 3}\frac{d^3 l\cdot(a-x)}{dx^3} - \cdots + \varepsilon + \frac{1}{2}\varepsilon^2 + \frac{1}{3}\varepsilon^3 + \cdots\right\}$$

$$= \left(\frac{a}{a-x} - 1\right) + \frac{1}{2}\varepsilon\left\{\frac{a^2}{(a-x)^2} - 1\right\} + \frac{1}{3}\varepsilon^2\left\{\frac{a^3}{(a-x)^3} - 1\right\} + \cdots$$

Da nun die Konstanten der bi- bzw. tri- und quadrimolekularen Reaktion folgende sind:

$$k_{II} = \frac{1}{at}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right)$$

$$k_{III} = \frac{1}{2a^2 t}\left\{\frac{a^2}{(a-x)^2} - 1\right\}$$

$$k_{IV} = \frac{1}{3a^3 t}\left\{\frac{a^3}{(a-x)^3} - 1\right\}$$

so können wir schreiben:

$$k_{ab} = k_{II} + \varepsilon a k_{III} + \varepsilon^2 a^2 k_{IV} + \cdots$$

Berechnet man also, falls die reagierenden Stoffe in nichtäquivalenten Mengen vorhanden sind, die Konstante mittels unserer Gleichung (1), so vernachlässigt man die Terme $\varepsilon a k_{III} + \varepsilon^2 a^2 k_{IV} + \cdots$, welche Tatsache den „Gang" der Konstante zur Folge hat. Während der Reaktion wird der „Gang" stets zunehmen, da die Differenz zwischen den Konzentrationen der reagierenden Stoffe relativ fortwährend wächst.

Beim Anfang der Reaktion, wenn $t = 0$ und $x = 0$ ist, ist k_{II} nicht gleich k_{ab}. Man findet nämlich aus (1) und (2) durch Eliminieren von t und Übergang zum lim für $x = 0$

$$k_{II} = \frac{b}{a}k_{ab}.$$

Beim Anfang der Reaktion verhalten sich k_{II} und k_{ab} also wie die Anfangskonzentrationen der reagierenden Substanzen. Es ist demnach die gefundene Konstante nicht gleich der wahren.

Experimentell stellten wir fest, dass ein Gang in der Konstante nicht mehr auftritt, falls man die Esterkonzentration auf $0{\cdot}95 \cdot 0{\cdot}02$ norm. brachte (die ursprüngliche Konzentration war 0·02 norm.), d. h. somit, dass man annehmen muss, dass das *NaOH* zu 95% dissoziiert ist.

Bei sämtlichen Verseifungen bei 17·00° C wurde deshalb die Esterkonzentration zuvor auf 0·0190 norm. gebracht. Bei den Verseifungen, welche bei 22·00°, 27·00° und 32·00° C ausgeführt wurden, ergab sich, dass die Konzentration des Esters zu 0·0193 norm. zu nehmen war, wenn man einen Gang der Konstante vorbeugen wollte.

Die Messungen.

16. Wie oben bereits mitgeteilt wurde, ermittelten wir die Verseifungsgeschwindigkeit von 0·0095 norm. [bzw. $0{\cdot}0096^5$ norm.[1])] Bornylacetat, welches in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol gelöst war, durch 0·01 norm. Natronlauge bei 17·00°, 22·00°, 27·00° und 32·00° C bei jeder dieser Temperaturen bei einem Drucke von 1, 500, 1000 bzw. 1500 Atm. In dieser Weise vorgehend, war es möglich, den Temperatur- und Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen[2]).

Ferner wurde im Zusammenhang mit den Voraussagen über den Druckeinfluss, welche auf S. 192 ausführlich behandelt wurden, die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmt bei 32·00° C in einem Gemisch, das $0{\cdot}0096^5$ norm. in bezug auf Ester, 0·01 norm. an Lauge und 0·04342 norm. an Borneol war; ausserdem diejenige eines Gemisches, welches $1{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}0096^5$ norm. Ester + 0·01 norm. Lauge enthielt. In beiden Fällen war das Lösungsmittel ein 31·5 gewichtsprozentiger Alkohol.

Berechnung der Reaktionskonstante.

17. Für diese sei auf die vorangehende Abhandlung „Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. II" hingewiesen.

---

[1]) Vgl. S. 197.

[2]) Zur Berechnung des Mittelwertes der Geschwindigkeitskonstante verwendeten wir nur diejenigen Werte, welche unter sich nicht mehr als 1% differierten. Es kamen auch dann und wann Messungen vor, die eine grössere Abweichung aufwiesen. Dabei zeigte die Konstante dann meist eine Neigung zu einem „Gang". Wahrscheinlich hatte die Lauge in jenen Fällen etwas Kohlendioxyd aufgenommen; infolgedessen war dann die Anfangskonzentration der Lauge nicht mehr der des Esters äquivalent. Diese Bestimmungen wurden bei den Berechnungen nicht benutzt; dieselben sind dementsprechend nicht in den Tabellen aufgenommen.

Resultate der Messungen bei verschiedenen Temperaturen und bei Zusatz verschiedener Katalysatoren.

Die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen, welche stets in der gleichen Weise bei verschiedenen Drucken und bei den Temperaturen 17·00°, 22·00°, 27·00° bzw. 32·00° C ausgeführt wurden, sind in den Tabellen 8, 9, 10 und 11 zusammengestellt.

Tabelle 8. Reaktionskonstanten der Verseifung von 0·0095 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol bei verschiedenen Drucken. Temperatur 17·00° C.

Druck in Atm.	k gef.			k	k ber.
1	4·67	4·70	4·69	4·68	4·65
500	8·03	8·18	8·12	8·11	8·21
1000	13·22	13·42	13·51	13·38	13·28
1500	19·81	19·76	19·91	19·83	19·86

Tabelle 9. Reaktionskonstanten der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol bei verschiedenen Drucken. Temperatur 22·00° C.

Druck in Atm.	k gef.			k	k ber.
1	6·68	6·69	6·62	6·66	6·73
500	11·53	11·53	11·44	11·50	11·28
1000	17·99	18·02	17·98	18·00	18·22
1500	27·76	27·38	27·70	27·62	27·54

Tabelle 10. Reaktionskonstanten der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol bei verschiedenen Drucken. Temperatur 27·00° C.

Druck in Atm.	k gef.				k	k ber.
1	9·22	9·32	9·27		9·27	9·32
500	15·56	15·51	15·56	15·58	15·55	15·40
1000	24·93	24·61	24·68		24·74	24·90
1500	37·67	38·00	37·94		37·87	37·82

Tabelle 11. **Reaktionskonstanten der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol bei verschiedenen Drucken. Temperatur 32·00° C.**

Druck in Atm.	k gef.				k	k ber.
1	12·77	12·66	12·66		12·70	12·75
500	21·12 21·42	21·75 21·45	20·95	21·68	21·40	21·24
1000	33·69	33·46	33·53		33·56	33·71
1500	50·09	50·55	49·98		50·21	50·16

Die in der letzten Kolumne jeder Tabelle aufgeführten Konstanten sind mittels nachstehender Gleichungen berechnet. Dieselben wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Mittelwerten der Konstanten bei jedem Drucke berechnet.

Für 17·00° C: $k_p = 4{\cdot}64^6 + 2{\cdot}81^0 p + 0{\cdot}75^4 p^2$.
Für 22·00° C: $k_p = 6{\cdot}73^4 + 3{\cdot}35^7 p + 1{\cdot}19^3 p^2$.
Für 27·00° C: $k_p = 9{\cdot}32^4 + 4{\cdot}37^0 p + 1{\cdot}70^9 p^2$.
Für 32·00° C: $k_p = 12{\cdot}75^2 + 6{\cdot}50^5 p + 1{\cdot}98^8 p^2$.

Als Einheit des Druckes wurde hier 500 Atm. gewählt. Aus diesen Gleichungen leiteten wir die der Druckkoeffizienten der Reaktionskonstante bei den verschiedenen Temperaturen ab. Der positive Wert des Koeffizienten von p zeigt deutlich, dass dieser Koeffizient mit dem Druck ansteigt.

So finden wir für den Druckkoeffizienten:

Bei 17·00° C: $\frac{dk}{dp} = 2{\cdot}810 + 1{\cdot}508\ p.$

Bei 22·00° C: $\frac{dk}{dp} = 3{\cdot}357 + 2{\cdot}386\ p.$

Bei 27·00° C: $\frac{dk}{dp} = 4{\cdot}370 + 3{\cdot}418\ p.$

Bei 32·00° C: $\frac{dk}{dp} = 6{\cdot}505 + 3{\cdot}976\ p.$

Die Verseifungsgeschwindigkeit der Lösungen, welche überschüssigen Ester bzw. Borneol enthielten, bestimmten wir nur bei 1 und 1500 Atm. Druck, da es sich nur darum handelte, festzustellen, ob der Druckkoeffizient im Zusammenhang mit unseren Voraussagen (vgl. S. 192) unter diesen Verhältnissen mit dem Druck zunimmt.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengestellt.

Tabelle 12. Reaktionskonstanten der Verseifung von 1·6 · 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol bei 1 und 1500 Atm. Druck Temperatur 32·00° C.

Druck in Atm.	k gef.				k
1	12·37	12·43	12·42		12·40
1500	50·65	50·80	50·94	50·32	50·68

Tabelle 13. Reaktionskonstanten der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in Gegenwart von 0·04342 norm. Borneol in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol bei 1 und 1500 Atm. Druck. Temperatur 32·00° C.

Druck in Atm.	k gef.			k
1	11·44	11·64	11·61	11·56
1500	47·45	47·77	47·26	47·49

Korrektionen.

18. Die Kompressibilität. Bevor wir unsere oben gegebene Theorie mittels der experimentellen Daten prüfen können, sind letztere nach verschiedenen Richtungen zu korrigieren.

In erster Linie haben wir die Volumabnahme in Rechnung zu ziehen, die infolge des Druckes eintritt. Da die betreffenden Konzentrationen (Normalitäten) bei 1 Atm. Druck und 15° C festgestellt wurden, ist es möglich, deren genaue Werte bei jedem Druck zu berechnen, falls die Kompressibilitäten der betreffenden Lösungen bekannt sind. Wir haben diese nach dem Verfahren von Th. W. Richards und Stull[1]) ermittelt, welches auch in etwas geänderter Form von Ernst Cohen und R. B. de Boer[2]), Ernst Cohen und A. M. Valeton[3]), sowie von A. L. Th. Moesveld[4]) verwendet wurde. Für die Art und Weise der Berechnung sei auf die Moesveldsche Abhandlung ver-

[1]) Th. W. Richards und Stull, Carnegie Inst. publ. **7**. 1903. **76**. 1907. [2]) Ernst Cohen und R. B. de Boer, Z. physikal. Chem. **84**, 41. 1913. [3]) Ernst Cohen und A. M. Valeton, Z. physikal. Chem. **92**, 433. 1917. [4]) A. L. Th. Moesveld, Z. physikal. Chem. **105**, 442. 1923.

wiesen. Unsere Tabelle 14 enthält die Gleichungen, welche die mittleren Kompressibilitäten als Druckfunktion bei den verschiedenen von uns benutzten Lösungen bei 17·0° bzw. 32·0° C darstellen.

Tabelle 14.

	Temp. in Grad	β_m	β_m (Mittel)
0·00965 norm Ester in 31·5 proz. Alk.	32·0	$43{\cdot}95 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}514 \cdot 10^{-8} p$ $44{\cdot}32^5 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}578 \cdot 10^{-8} p$	$44{\cdot}13 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}546 \cdot 10^{-8} p$
0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *Na*-Acetat in 31·5 proz. Alk.	32·0	$44{\cdot}18 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}466 \cdot 10^{-8} p$ $44{\cdot}32 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}571 \cdot 10^{-8} p$	$44{\cdot}25 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}518 \cdot 10^{-8} p$
0·00965 norm. Ester + 0·04342 Borneol in 31·5 proz. Alk.	32·0	$45{\cdot}08 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}597 \cdot 10^{-8} p$ $44{\cdot}49 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}570 \cdot 10^{-8} p$	$44{\cdot}78 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}583 \cdot 10^{-8} p$
0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *Na*-Acetat in 31·5 proz. Alk.	17·0	$42{\cdot}86 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}581 \cdot 10^{-8} p$ $43{\cdot}12 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}562 \cdot 10^{-8} p$	$42{\cdot}99 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}572 \cdot 10^{-8} p$

Wir möchten hier nachdrücklich betonen, dass die Änderung der Kompressibilität während des Verseifungsvorganges weit innerhalb der Versuchsfehler liegt, welche bei den Kompressibilitätsbestimmungen auftreten. Da diese Kompressibilitäten nur zur Feststellung einer geringen Korrektion benutzt werden, genügen die hier gegebenen Werte vollständig. Die Kompressibilitäten für die zwischenliegenden Temperaturen (22·00° bzw. 27·00° C) wurden aus den gefundenen Werten durch Interpolation abgeleitet.

Für eine Lösung, welche 0·00965 norm. Ester und 0·01 norm. Natriumacetat in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol enthielt, ergeben sich die nachstehenden Gleichungen[1]):

$$\begin{aligned}
&\text{Bei } 17{\cdot}00^\circ \text{ C:} \quad \beta_m = 42{\cdot}99 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}572 \cdot 10^{-8}\, p.\\
&\text{Bei } 22{\cdot}00^\circ \text{ C:} \quad \beta_m = 43{\cdot}41 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}554 \cdot 10^{-8}\, p.\\
&\text{Bei } 27{\cdot}00^\circ \text{ C:} \quad \beta_m = 43{\cdot}83 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}536 \cdot 10^{-8}\, p.\\
&\text{Bei } 32{\cdot}00^\circ \text{ C:} \quad \beta_m = 44{\cdot}25 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}518 \cdot 10^{-8}\, p.
\end{aligned} \qquad \text{(a)}$$

[1]) Diese nämlichen Gleichungen liessen sich für die Lösung verwenden, welche überschüssigen Ester enthielt, da der Überschuss auf die Kompressibilität ohne Einfluss war. Dies ergab sich aus der sehr geringen Änderung der Kompressibilität, wenn die Lösung einen viel grösseren Überschuss an Borneol enthielt. Vgl. oben Gleichung (a) und (b).

Für eine Lösung, welche 0·00965 norm. Ester und 0·04342 norm. Borneol enthielt, fanden wir bei 32° C

$$\beta_m = 44{\cdot}78 \cdot 10^{-6} - 0{\cdot}583 \cdot 10^{-8}\, p. \qquad (b)$$

Die Kompressibilitäten, welche für die Druckintervalle 0 bis 500, 0 bis 1000 bzw. 0 bis 1500 Atm. Druck gelten, für jede der untersuchten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen, sind in unserer Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15. Mittlere Kompressibilität $\times 10^6$.

Druck-intervall in Atm.	0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *Na*-Acetat in 31·5 proz. Alk. Temperatur 32·0° C	0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *Na*-Acetat in 31·5 proz. Alk. Temperatur 27·0° C	0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *Na*-Acetat in 31·5 proz. Alk. Temperatur 22·0° C	0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *Na*-Acetat in 31·5 proz. Alk. Temperatur 17·0° C	0·00965 norm. Ester + 0·04342 norm. Borneol in 31·5 proz. Alk. Temperatur 32·0° C
0[1]	44·25	43·83	43·41	42·99	44·78
0–500	41·66	41·15	40·64	40·13	41·87
0–1000	39·07	38·47	37·87	37·27	38·95
0–1500	36·48	35·79	35·10	34·41	36·04

Die Tabellen 16 bis 21 enthalten die für die Kompressibilität korrigierten Werte der Reaktionskonstanten[2]) für die verschiedenen Lösungen bei den verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Tabelle 16. Reaktionskonstanten (korrigiert für die Kompressibilität) der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol. Temperatur 17·00° C.

Druck in Atm.	k gef.	$\beta \Delta p$	k'	k' ber.
0	4·68	—	4·68	4·64
500	8·11	$2{\cdot}01 \cdot 10^{-2}$	7·95	8·05
1000	13·38	$3{\cdot}73 \cdot 10^{-2}$	12·88	12·78
1500	19·83	$5{\cdot}16 \cdot 10^{-2}$	18·81	18·83

Die Werte von k' in der fünften Kolumne sind abgeleitet aus der Gleichung:

$$k' = 4{\cdot}64^0 + 2{\cdot}75^3\, p + 0{\cdot}65^9\, p^2.$$

[1]) Am Anfang ist die mittlere Kompressibilität gleich der wahren. [2]) Für die Art und Weise, in der diese Korrektionen anzubringen sind, vgl. Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923, speziell S. 465, nach Tabelle 4 daselbst.

Diese wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate aus den Werten von k', welche in der vierten Kolumne aufgeführt sind, abgeleitet. Hier sowohl wie in den nachstehenden Gleichungen, ist als Einheit des Druckes $p = 500$ Atm. gewählt worden.

Tabelle 17. Reaktionskonstanten (korrigiert für die Kompressibilität) der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol
Temperatur 22·00° C.

Druck in Atm.	k gef.	$\beta \Delta p$	k'	k' ber.
0	6·66	—	6·66	6·73
500	11·50	$3·03 \cdot 10^{-2}$	11·27	11·07
1000	18·00	$3·79 \cdot 10^{-2}$	17·32	17·52
1500	27·62	$5·27 \cdot 10^{-2}$	26·17	26·09

$$k' = 6·73' + 3·27^4 p + 1·06^0 p^2.$$

Tabelle 18. Reaktionskonstanten (korrigiert für die Kompressibilität) der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol.
Temperatur 27·00° C.

Druck in Atm.	k gef.	$\beta \Delta p$	k'	k' ber.
0	9·27	—	9·27	9·31
500	15·55	$2·06 \cdot 10^{-2}$	15·23	15·09
1000	24·74	$3·85 \cdot 10^{-2}$	23·80	23·91
1500	37·87	$5·37 \cdot 10^{-2}$	35·84	35·77

$$k' = 9·31^5 + 4·26^7 p + 1·52^0 p^2.$$

Tabelle 19. Reaktionskonstanten (korrigiert für die Kompressibilität) der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol
Temperatur 32·00° C.

Druck in Atm.	k gef.	$\beta \Delta p$	k'	k' ber.
1	12·70	—	12·70	12·75
500	21·40	$2·08 \cdot 10^{-2}$	20·96	20·82
1000	33·56	$3·91 \cdot 10^{-2}$	32·25	32·37
1500	50·21	$5·47 \cdot 10^{-2}$	47·46	47·40

$$k' = 12·75^0 + 6·33^2 p + 1·74^1 p^2.$$

Tabelle 20. Reaktionskonstanten (korrigiert für die Kompressibilität) der Verseifung von 0·00965 norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in Gegenwart von 0·04342 norm. Borneol in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol. Temperatur 32·00°.

Druck in Atm.	k gef.	$\beta \Delta p$	k'
0	11·56	—	11·56
1500	47·49	$5{\cdot}41 \cdot 10^{-2}$	44·93

Tabelle 21. Reaktionskonstanten (korrigiert für die Kompressibilität) der Verseifung von $1{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}00965$ norm. Bornylacetat mittels 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 gewichtsprozentigem Alkohol. Temperatur 32·00° C.

Druck in Atm.	k gef.	$\beta \Delta p$	k'
0	12·40	—	12·40
1500	50·68	$5{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$	47·91

Die übrigen Korrektionen und die definitiven Werte der Reaktionskonstanten.

19. Ausser der Korrektion für die Kompressibilität haben wir an den Reaktionskonstanten noch solche anzubringen, welche sich auf den Dissoziationsgrad des *NaOH* beziehen, auf die Kontraktion, welche beim Mischen der alkoholischen Lösungen mit der Lauge eintritt und auf die Tatsache, dass die gegebenen Normalitäten für 15° C gelten, während die Messungen bei 17·00°, 22·00°, 27·00° bzw. 32·00° C ausgeführt wurden.

Wir haben früher (vgl. S. 203) auf Grund der Äquivalenz der Ester- und Natronlösung angenommen, dass der Dissoziationsgrad der Natronlösung bei 17·00° C etwa 95% beträgt, bei den höheren Temperaturen 96·5%. Ferner berechneten wir [nach den Tabellen von Landolt Börnstein-Scheel[1])], dass ein Gemisch von 100 cm³ 67·4 gewichtsprozentigem Alkohols und 100 cm³ Wasser ein Volumen ausfüllt von:

196·58 cm³ bei 15° C	198·19 cm³ bei 27° C
196·83 „ „ 17° C	199·21 „ „ 32° C.
197·49 „ „ 22° C	

[1]) Landolt-Börnstein-Scheel, Physikalisch-Chemische Tabellen. Bd. I. S. 450. Berlin 1923.

Bei 17° C haben wir somit im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die *NaOH*-Lösung nicht völlig dissoziiert ist, eine solche Menge des Esters eingewogen, dass deren Konzentration 0·95 · 0·01 norm. war. Dies bedingt somit eine Konzentrationsabnahme von 5 % und infolge der beiden anderen Effekte (Kontraktion und Ausdehnung zwischen 15° und 17° C) eine Konzentrationszunahme von 1·6 %, im ganzen also eine Konzentrationsabnahme von 3·4 %. Infolgedessen erhöhen sich sämtliche bei 17° C ermittelten Reaktionskonstanten um 3·4 %. In derselben Weise findet man bei 22°, 27°, 32° C eine Zunahme der Reaktionskonstanten um 2·2, 2·6 bzw. 3·1 %.

Unsere Tabelle 22 enthält die Gleichungen für k (nach dem Anbringen sämtlicher Korrektionen) als Funktion von p für die verschiedenen Verseifungen bei den verschiedenen Temperaturen, sowie auch die Druckkoeffizienten der Reaktionskonstanten.

Tabelle 22.

Temp. in Grad C	Zusammensetzung der Lösung	k	$\frac{dk}{dp}$	$\frac{k_{1500}}{k_1}$ gef.	$\frac{k_{1500}}{k_1}$ ber.
17	0·0095 norm. Ester + 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 proz. Alk.	$4{\cdot}80 + 2{\cdot}85\,p + 0{\cdot}68\,p^2$	$2{\cdot}85 + 1{\cdot}36\,p$	4·02	4·06
22	0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 proz. Alk.	$6{\cdot}88 + 3{\cdot}34\,p + 1{\cdot}08\,p^2$	$3{\cdot}34 + 2{\cdot}16\,p$	3·93	3·88
27	0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 proz. Alk.	$9{\cdot}56 + 4{\cdot}36\,p + 1{\cdot}56\,p^2$	$4{\cdot}36 + 3{\cdot}12\,p$	3·86[5]	3·84
32	0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 proz. Alk.	$13{\cdot}14 + 6{\cdot}53\,p + 1{\cdot}79\,p^2$	$6{\cdot}53 + 3{\cdot}58\,p$	3·73[5]	3·72
32	1·6 · 0·00965 norm. Ester + 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 proz. Alk.	$k_1 = 12{\cdot}80$; $k_{1500} = 49{\cdot}38$	—	3·86	—
32	0·00965 norm. Ester + 0·04342 norm. Borneol + 0·01 norm. *NaOH* in 31·5 proz. Alk.	$k_1 = 11{\cdot}92$; $k_{1500} = 46{\cdot}30$	—	3·88[5]	—

Fig. 1 zeigt die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Drucke für sämtliche Temperaturen.

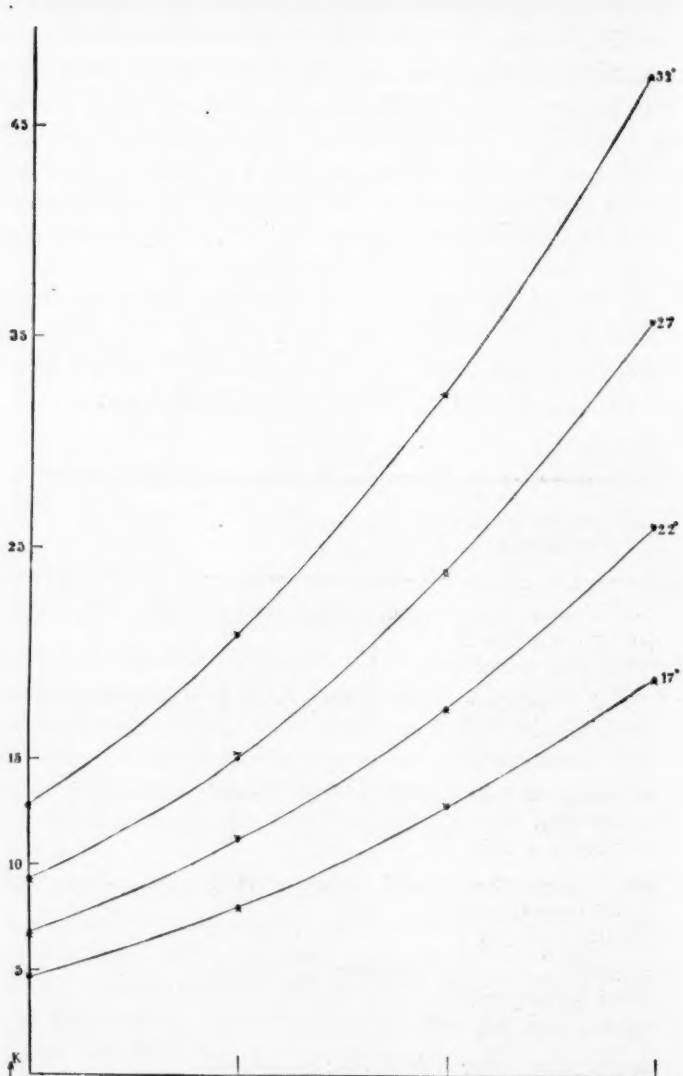


Fig. 1.

Diskussion der erhaltenen Resultate.

A. Einfluss der Temperatur.

20. Bevor wir nunmehr untersuchen, inwiefern die erhaltenen Ergebnisse sich mit der oben entwickelten Theorie und den darauf fussenden Voraussagen in Übereinstimmung befinden, wollen wir zunächst die Versuchsresultate an sich näher betrachten.

Der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1 Atm. Druck in dem hier untersuchten Falle ist nachstehend dargestellt:

$$\frac{k_{22°}}{k_{17°}} = \frac{6{\cdot}88}{4{\cdot}80} = 1{\cdot}43^5$$

$$\frac{k_{27°}}{k_{22°}} = \frac{9{\cdot}56}{6{\cdot}88} = 1{\cdot}39$$

$$\frac{k_{32°}}{k_{27°}} = \frac{13{\cdot}14}{9{\cdot}56} = 1{\cdot}37^5.$$

Dieser Einfluss nimmt somit bei Temperaturerhöhung ab, in Übereinstimmung mit der ARRHENIUSschen Formel.

Bei 5° Temperaturerhöhung steigt die Reaktionsgeschwindigkeit hier etwa um 40 % an. REICHER[1]) fand ungefähr denselben Wert bei der Verseifung des Äthylacetats mittels Natron.

Die Änderung des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck steht in nahem Zusammenhang mit der Änderung des Druckkoeffizienten mit der Temperatur; wir kommen darauf noch zurück.

B. Der Druckkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

21. Vergleich mit den früheren, vorläufigen Ergebnissen und Betrachtung der Grösse des Druckkoeffizienten.

Wenn man die Verseifung des Bornylacetats mit anderen bisher unter Druck studierten Reaktionen (vgl. Tabelle 2, S. 190) vergleicht, so ergibt sich, dass in unserem Falle der Druckeinfluss grösser ist als in jeden der übrigen.

Die Übereinstimmung mit den Resultaten, welche in den vorläufigen Versuchen gefunden wurden, ist sehr befriedigend. Früher fanden wir für $\frac{k_{1500}}{k_1} = 4{\cdot}5$. Korrigiert man diesen Wert für die Volumenabnahme infolge des Druckes, so ändert sich der Wert um etwa 6 %.

[1]) REICHER, LIEBIGS Ann. **232**, 109. 1886.

Es ergibt sich dann $\frac{k_{1500}}{k_1} = 4{\cdot}2$, während wir bei 17° C $\frac{k_{1500}}{k_1} = 4{\cdot}02$ fanden. Ausserdem aber waren in den beiden Fällen die Alkoholkonzentrationen nicht völlig dieselben. In den definitiven Versuchen war dieselbe um 0·5 % höher. Dies bedingt eine Verminderung des Druckkoeffizienten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen beim 41 gewichtsproz. Alkohol. Hier war $\frac{k_{1500}}{k_1} = 3{\cdot}9$ (unkorrigiert).

Im Anschluss an diese Tatsachen möchten wir noch hinweisen auf die Ergebnisse, welche sowohl bei der Verseifung von Bornylacetat als auch bei der des *o*-methoxyzimtsauren Äthylesters in verschiedenen Medien erhalten wurden. Betrachten wir den Wert $\frac{k_{1500}}{k_1}$ im Falle der Verseifung des Bornylacetats in 31 gewichtsprozentigem Methylalkohol, 19 gewichtsprozentigem Propylalkohol bzw. in 22·5 gewichtsprozentigem Pyridin (diese Konzentrationen entsprechen in diesen Medien der kritischen Zusammensetzung), so tritt unzweideutig das spezifische Verhalten des Lösungsmittels zutage.

Vergleichen wir den Fall des Äthylalkohols mit dem des Pyridins, so ergibt sich aus den hierfür geltenden Werten von $\frac{k_{1500}}{k_1}$, dass die kritische Zusammensetzung des Mediums (d. h. das Verhältnis zwischen den Mengen des Lösungsmittels und des Wassers, bei welchen der Ester gerade noch in Lösung gehalten wird, und bei welchem somit die Deformation ihren grössten Wert hat), nicht ausschliesslich den Wert des Druckeinflusses beherrscht.

Wir sehen nämlich, dass, obwohl sowohl im Falle des Äthylalkohols wie in demjenigen des Pyridins mit einem Medium, welches die kritische Zusammensetzung hatte, gearbeitet wurde, die Werte für $\frac{k_{1500}}{k_1}$ weit auseinandergehen (für Alkohol 4·5, für Pyridin 3·5).

Man könnte nun glauben, dass dies eine Folge ist von der Tatsache, dass die kritische Zusammensetzung für die verschiedenen Medien bei sehr verschiedenen Konzentrationen liegt, aber selbst falls die Konzentrationen ungefähr gleich sind, findet man einen grossen Unterschied in dem Druckeinfluss. Dies zeigt sich hierin (vgl. Tabelle 2, S. 190), dass beim Verseifen in einem Wasser-Propylalkoholgemisch und in einem solchen von Wasser und Pyridin in Konzentrationen von bzw. 19 und 22·5 %, die Druckeffekte stark auseinandergehen (4·5 und 3·5), obwohl hier die Konzentrationen ungefähr die gleichen sind,

während für Äthyl- und Propylalkohol, wo die Konzentrationen bzw. 31 und 19 % betrugen, derselbe Druckeinfluss gefunden wurde.

Ebensowenig wie die kritische Zusammensetzung ist also die Konzentration des Mediums ein Massstab für die Grösse des Druckeinflusses. Es würde interessant sein, Verseifungen von Estern auszuführen in Lösungen verschiedener Konzentration der obigen Lösungsmittel, um festzustellen, wie sich der Druckeinfluss in den verschiedenen Medien mit der Konzentration ändert.

Wäre es möglich, mit Lösungen zu arbeiten, die allmählich wasserreicher genommen würden (indem man die Esterlösung übersättigt hielte), so müsste sich ergeben, dass für verschiedene Medien die Werte des Druckeinflusses allmählich weniger auseinandergehen müssten; bei dem Punkte, der reinem Wasser entspricht, müsste dann derselbe Endwert erreicht werden. Das Erreichen dieses gemeinschaftlichen Endwertes könnte die Folge der Tatsache sein, dass der Druckkoeffizient dem Wassergehalt annähernd proportional zunimmt, dass somit die Kurve, welche die Änderung des Druckkoeffizienten als Funktion der Konzentration darstellt, für jedes gemischte Medium annähernd linear verläuft und ihren Endpunkt findet bei dem Werte des Druckkoeffizienten in reinem Wasser.

Man kann aber auch die Annahme machen (entsprechend unseren Betrachtungen auf S. 187), dass für ein einfaches Medium der Druckkoeffizient einen geringen Wert hat und dass für verschiedene gemischte Medien der Druckkoeffizient ein Maximum erreicht in der Nähe des Punktes der kritischen Zusammensetzung, so dass später eine Abnahme eintreten muss. Dies hat dann zur Folge, dass die Kurven für die verschiedenen Lösungsmittel schliesslich in dem Punkte für reines Wasser zusammenfallen.

Dies ist nun das Wahrscheinlichste; es findet eine Stütze in den Beobachtungen beim Falle Wasser-Pyridin; es ist dort bei einem viel grösseren Wassergehalt der Druckkoeffizient in dem Punkte der kritischen Zusammensetzung noch viel geringer als in dem Falle Wasser-Äthylalkohol, gleichfalls bei der kritischen Zusammensetzung. Da nun schliesslich sämtliche Kurven in demselben Punkte zusammenfallen müssen, ist dies für den ersten Fall nur dann denkbar, falls man bei der Verseifung in Pyridin-Wassergemischen eine viel stärkere Änderung des Druckkoeffizienten mit der Konzentration annehmen darf, als wenn der zweite Komponent des Mediums Äthylalkohol ist. Nun braucht man dem Wasser viel weniger Pyridin zuzusetzen als

dem Äthylalkohol, um eine selbe Menge Bornylacetat in Lösung zu bringen, und auf Grund dieser Tatsache würde man also eine stärkere Deformation und einen grösseren Druckkoeffizienten erwarten. Es zeigt sich aber, dass der Druckkoeffizient in diesem Falle gerade ein viel geringerer ist.

Stellt man sich dagegen auf den Standpunkt unserer Ausführungen auf S. 187, so ist es leicht verständlich, dass für ein Pyridin-Wassergemisch, dessen kritische Zusammensetzung viel näher zu dem Punkte des reinen Wassers liegt, der Druckkoeffizient dennoch kleiner ist, als in dem Falle Äthylalkohol-Wasser, wo viel weniger Wasser vorhanden ist in der kritischen Zusammensetzung. Es müsste ja ungefähr bei diesem Punkte das Maximum liegen und der Druckkoeffizient müsste von diesem Punkte an abnehmen bis zu dem Werte für reines Wasser.

Die Kurven, welche den Verlauf des Druckkoeffizienten als Funktion der Konzentration des Mediums darstellen, falls der zweite Komponent Pyridin bzw. Propylalkohol ist, brauchen dann nicht so stark von jenen für Alkohol-Wasser abzuweichen, da sie der Bedingung genügen müssen, den Punkt zu enthalten, der der kritischen Zusammensetzung entspricht (4·5 bzw. 3·5), sowie denjenigen, der sich auf reines Wasser bezieht.

Wie hat man sich nun vorzustellen, in Übereinstimmung mit unseren Ausführungen, dass beim Abnehmen der Alkoholkonzentration (dies bezieht sich somit auf die mit Bezug auf den Ester übersättigte Lösung) der Druckkoeffizient und infolgedessen die Deformation wieder geringer wird als in der Nähe der kritischen Zusammensetzung?

Dies muss zusammenhängen mit der Tatsache, dass das Diffusionsbestreben geringer wird und dies wird der Fall sein, wenn die Alkoholkonzentration eine so geringe geworden ist, dass der Alkohol völlig in die Atmosphäre eines Bornylacetatmoleküls gezogen ist, so dass der freie Raum nur den anderen Komponenten (in diesem Falle Wasser) enthält. Das Diffusionsbestreben nimmt dann mit abnehmender Alkoholkonzentration ab, weil diese Diffusion stattfindet zwischen reinem Wasser einerseits und Wasser, dem eine stets geringere Menge Alkohol zugesetzt wird (der Atmosphäre der Estermolekel) andererseits.

Betrachten wir die Gleichungen auf S. 205 näher, welche k darstellen als Funktion von p für verschiedene Temperaturen, so ergibt sich deutlich, wie stark die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Drucke zunimmt. Aus der Gleichung, welche für 17·00° C gilt, folgt für:

$$\left(\frac{dk}{dp}\right)_{1\text{ atm.}} = 2{\cdot}81$$

$$\left(\frac{dk}{dp}\right)_{1500\text{ atm.}} = 7{\cdot}34.$$

In diesem Intervall steigt somit der Druckkoeffizient auf das 2·5fache (vgl. auch S. 191). Dieser Effekt ist somit hier noch stärker ausgesprochen als bei der Verseifung des *o*-Methoxyzimtsäuren Äthylesters[1]).

22. Bestätigung der Voraussagen. Wir wollen nunmehr untersuchen, inwiefern die Voraussagen, welche wir auf S. 191 ausgesprochen haben, durch den Versuch bestätigt werden.

1. In erster Linie sagten wir voraus, dass eine Erhöhung der Temperatur eine Erniedrigung des Druckkoeffizienten bedingen würde im Zusammenhang mit der Tatsache, dass einerseits Temperaturerhöhung der Bildung von Konzentrationsdifferenzen im gemischten Medium entgegenwirkt, andererseits das Medium bei höherer Temperatur weiter von seiner kritischen Zusammensetzung entfernt sein wird.

Die fünfte Kolumne in unserer Tabelle 22 zeigt uns am klarsten, inwiefern sich diese Voraussage bewahrheitet. Man findet dort den Wert $\frac{k_{1500}}{k_1}$ berechnet aus den direkt gefundenen Reaktionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen.

Vergleichen wir diesen Wert für 17·00° C mit demjenigen für 32·00° C, so sehen wir, dass eine Abnahme des Druckkoeffizienten von 4·02 auf 3·73 vorliegt, somit eine Verminderung um 8 %. Betrachten wir die bei 22·00° C bzw. 27·00° C ausgeführten Versuche, so finden wir dieses Ergebnis nicht allein nochmals bestätigt, sondern es zeigt sich, dass die Genauigkeit der Versuche eine viel grössere ist als die Änderung in $\frac{k_{1500}}{k_1}$ pro 5° Temperaturänderung. Offenbar nimmt der Druckkoeffizient mit der Temperatur ziemlich regelmässig ab, mit einer Differenz von 2 bis 3·5 % pro 5°.

2. Unsere zweite Voraussage war, dass eine Erhöhung der Esterkonzentration der Natronkonzentration gegenüber eine Zunahme des Druckkoeffizienten zur Folge haben würde.

[1]) A. L. Th. Moesveld, Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923. Speziell S. 464.

Wir müssen also miteinander vergleichen eine Verseifung, welche mit äquivalenten Ester- und Natronmengen stattgefunden hat mit einer solchen, wo der Ester im Überschuss vorhanden war, während die übrigen Verhältnisse dieselben waren.

Betrachten wir Tabelle 22 nochmals, so ergibt sich aus den Daten der zweiten Kolumne, dass Zusatz überschüssigen Esters die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1 Atm. Druck herabsetzt (k_1 bei äquivalenten Ester- und Natronmengen = 13·14; bei überschüssigem Ester 12·80). Dies ist auch der Fall, wenn man überschüssiges Borneol zusetzt ($k_1 = 11{\cdot}92$). Was nun den Einfluss betrifft, den ein Zusatz von überschüssigem Ester bzw. von Borneol bei 1 Atm. Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit üben wird, hierüber lässt sich vorderhand nichts aussagen.

Es wird nämlich der Zusatz von Fremdstoffen zu einem Reaktionsgemisch unter anderem eine Änderung der Viscosität herbeiführen, deren Effekt wir nicht kennen. Infolgedessen kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1 Atm. Druck sowohl zu- wie abnehmen. In unserem Falle ergab sich, dass, wie bereits oben nachgewiesen wurde, sowohl überschüssiger Ester wie überschüssiges Borneol eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hatte.

Wie sich bei den Untersuchungen in wässerigen Medien herausgestellt hat, hat eine Druckänderung nur einen sehr geringen Effekt auf die Viscosität, sowie auf andere derartige Faktoren[1]). Auf Grund unserer Ausführungen ist aber zu erwarten, dass äusserer Druck wohl einen merklichen Einfluss auf die Deformation der gelösten Molekeln ausübt, ebenso wie auf die partielle Trennung des Mediums.

Es ist infolgedessen wohl möglich, zuvor anzugeben, wie sich der Druckkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ändern wird nach Zusatz von überschüssigem Ester bzw. Borneol. Wir bringen nämlich durch diesen Zusatz den Ester in ein Medium, das näher zur kritischen Zusammensetzung liegt und dies hat eine stärkere Deformation der Estermolekeln zur Folge.

Beim Verseifen mit äquivalenten Ester- und Natronmengen fanden wir bei 32·00° C für $\frac{k_{1500}}{k_1}$ den Wert 3·73[5], dagegen, falls überschüssiger Ester verwendet wurde, 3·86. Dies bedeutet also, dass eine

[1]) Vgl. Ernst Cohen und W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme. S. 254ff. Leipzig 1919.

starke Zunahme des Druckkoeffizienten (3 %) eintritt, ein Betrag, der weit ausserhalb der Versuchsfehler fällt.

3. Unsere dritte Voraussage betraf die Änderung des Druckkoeffizienten bei Zusatz von Borneol in einer Konzentration, welche 4·5 mal so gross war als die des Esters.

Vergleichen wir nun wieder die Druckkoeffizienten der Verseifungsgeschwindigkeit bei 32·00° C mit und ohne Borneolzusatz miteinander, so finden wir, dass dieser für den ersten Fall $3{\cdot}88^5$, für den zweiten $3{\cdot}73^5$ ist, dass somit eine Zunahme von 3·75 % eingetreten ist, also völlig in Übereinstimmung mit unseren Voraussagen.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass unsere drei Voraussagen über die Änderung des Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit in einem gemischten Medium bei Änderung der Versuchsbedingungen, von den Versuchen unzweideutig bestätigt werden.

23. Weitere Möglichkeiten. Im Zusammenhang mit dem Vorangegangenen können wir uns nun noch die Frage vorlegen: welcher Effekt lässt sich erwarten, falls man dem Reaktionsgemisch einen Stoff zusetzt, der sich dem Medium gegenüber dem Borneol entgegengesetzt verhält.

Beim Borneol liegt nämlich eine spezifische Affinität der zugesetzten Substanz dem Alkohol gegenüber vor; infolgedessen wird das Medium näher zu seiner kritischen Zusammensetzung gebracht und infolgedessen tritt eine Zunahme des Druckkoeffizienten ein. Setzen wir aber einen Stoff zu, der eine ausgesprochene Affinität dem Wasser gegenüber aufweist, so findet das Umgekehrte statt: der Ester wird sich in einem Medium befinden, welches weiter von seiner kritischen Zusammensetzung entfernt ist und dies müsste dann von einer Abnahme des Druckkoeffizienten begleitet sein.

Gilt es den Einfluss eines derartigen Stoffes zu studieren, so könnte man in erster Linie untersuchen, wie sich der Druckeinfluss ändert nach Zusatz von Elektrolyten, welche bekanntlich eine grosse Affinität dem Wasser gegenüber aufweisen (Hydratbildung).

Ermittelt man die Reaktionsgeschwindigkeit auf konduktometrischem Wege, so entstehen durch Zusatz von Elektrolyten gewisse Schwierigkeiten, da dann die Änderung des Leitvermögens während des Fortschreitens der Reaktion eine relativ geringe ist. Es lässt sich diese Schwierigkeit umgehen, indem man statt Elektrolyte solche Stoffe zusetzt, welche sich dem Medium gegenüber in gleicher Weise verhalten, welche aber auf das Leitvermögen einen Einfluss nicht

ausüben. Der Effekt dieser Nichtelektrolyte wird wahrscheinlich ein weniger ausgesprochener sein.

Man denke z. B. an Stoffe wie Zucker oder Acetamid; es liegt dort aber die Schwierigkeit vor, dass Bildung von Saccharaten stattfinden kann oder auch Verseifung.

Dass Elektrolyte tatsächlich eine selektive Konzentrationsänderung herbeiführen, ergibt sich aus dem folgenden einfachen Versuch.

Man stellt sich zwei Lösungen her von derselben Bornylacetatkonzentration in dem nämlichen gemischten Medium (Alkohol-Wasser), welche z. B. bei 30° C noch gerade klar sind; beim Abkühlen tritt Opaleszenz ein, da die Löslichkeit bei abnehmender Temperatur geringer wird. Setzt man vor dem Abkühlen einer dieser Lösungen eine geringe Menge eines beliebigen Elektrolyten zu, z. B. *NaCl*, so tritt in dieser Lösung die Opalescenz erst bei niedrigerer Temperatur ein; dies ist eine Folge der Tatsache, dass der Elektrolyt einen Teil des Wassers bindet und das Medium in bezug auf das Bornylacetat somit weiter von seiner kritischen Zusammensetzung entfernt wurde.

Unsere Betrachtungen über die Voraussage 1 fussen auf den am häufigsten eintretenden Fall, dass die Löslichkeit der reagierenden Substanz bei Temperaturerhöhung zunimmt.

Würde ein Stoff, der sich umgekehrt verhält (Nicotin, Triäthylamin), sich an einer Reaktion beteiligen, so würde eine Temperaturerhöhung das Medium näher zu seiner kritischen Zusammensetzung bringen: man könnte dann eine Zunahme des Druckkoeffizienten bei Temperaturerhöhung vorhersagen. Versuche nach dieser Richtung wurden bisher noch nicht von uns ausgeführt.

Der Zusammenhang zwischen optischer Drehung und Deformation.

A. Allgemeines.

24. Bei unseren theoretischen Ausführungen auf S. 181[1]) wiesen wir bereits im Vorübergehen darauf hin, dass schon LANDOLT sich über einen Zusammenhang zwischen der optischen Drehung als Funktion des Lösungsmittels und der Deformation der gelösten Substanz geäussert hat[2]). An der Stelle, wo er die Änderung erörtert, welche das optische Drehungsvermögen fast aller Substanzen durch die Gegenwart von Lösungsmitteln erfährt, sagt er: „Erscheinungen solcher

[1]) Vgl. Fussnote 2, S. 181. [2]) Das optische Drehungsvermögen. S. 210. Braunschweig 1898.

Art lassen sich vielleicht durch die Vorstellung erklären, dass, wenn zwischen die Moleküle einer aktiven Substanz (Terpentinöl) andere Moleküle (Alkohol) treten, dadurch eine gewisse Modifikation in der Struktur der ersteren hervorgebracht wird, und zwar in der Weise, dass in jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie die Art der Atombewegungen, sich etwas ändert. Dies wird in um so stärkerem Grade der Fall sein, je grösser die Zahl der inaktiven Teilchen ist.“[1]).

Er führt dann als Beispiel die Änderung an, welche das Drehungsvermögen des Camphers erfährt in Gemischen von Äthylacetat und Benzol, wobei er die erforderlichen Daten den Versuchen von Rimbach entnahm[2]). In diesem Falle liegt die nach dem Mischen erhaltene, spezifische Drehung zwischen den Werten, welche die getrennten Komponenten aufweisen. Es kommt aber auch der Fall vor, dass erstere viel höher liegt; es tritt dann bei einem bestimmten Konzentrationsverhältnis zwischen den Komponenten ein Maximum der Rotation ein. Dies ist unter anderen der Fall beim Cinchonidin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, wie von Hesse[3]) nachgewiesen wurde. Die gleiche Erscheinung tritt beim Cinchonin in diesen Gemischen auf[4]). In dem letztgenannten Falle zeigt sich auch wieder sehr deutlich die spezifische Wirkung des Lösungsmittels. Es stellte sich nämlich heraus, dass sich in einer alkoholischen Cinchoninlösung die Hälfte des Alkohols durch Chloroform ersetzen lässt, ohne dass dies eine merkliche Änderung der spezifischen Drehung veranlasst, während, falls in einer Lösung von Cinchonin in Chloroform nur $^1/_{300}$ Teil des letzteren durch Alkohol ersetzt wird, bereits eine Änderung der Drehung um 4° eintritt.

Um nunmehr zu untersuchen, ob in dem Falle des *l*-Bornylacetats in Alkohol-Wassergemischen die Deformation des Esters, die infolge der Gegenwart des Mediums eintritt, sich auch in einer Änderung der optischen Drehung kenntlich macht, haben wir das optische Drehungsvermögen des *l*-Bornylacetats in verschiedenen Verdünnungen in mehreren Alkohol-Wassergemischen bestimmt.

Im Gegensatz zu vielen anderen physikalischen Eigenschaften von Gemischen, welche annähernd additiv (spez. Volumen) oder stark kon-

[1]) Vgl. auch van 't Hoff, Etudes de dynamique chimique. S. 41. Amsterdam 1884. [2]) Z. physikal. Chem. **9**, 698. 1892. [3]) Hesse, Liebigs Ann. **176**, 219. 1875. [4]) Oudemans, Liebigs Ann. **166**, 71. 1873.

stitutiv sind (spez. Wärme), wo aber beide Komponenten zu den numerischen Werten jener Eigenschaften beitragen, und beide sich auch ändern im Vergleich mit dem Werte, den sie in reinem Zustande aufweisen, steht man im Falle des optischen Drehungsvermögens einer physikalischen Eigenschaft gegenüber, die nur dem einen Komponenten des Gemisches zukommt[1]). Die Änderung jener Eigenschaft braucht man also nur dem Einflusse des nichtdrehenden Komponenten auf die optisch aktive Substanz zuzuschreiben.

B. Apparatur und vorläufige Messungen.

25. Es mögen zunächst die Apparate beschrieben werden, welche zu den später zu erörternden Messungen verwendet wurden.

Wir benutzten ein LIPPICHsches Polarimeter mit dreiteiligem Gesichtsfelde; ein Nonius gestattete uns das Ablesen bis auf Hundertstel Grade. Die Länge des Rohres war 20 cm. Anfänglich verwendeten wir einen Teclubrenner, in dessen Flamme eine wässerige Bromnatriumlösung auf elektrischem Wege zerstäubt wurde. Da es die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen galt, stellten wir zur Erreichung einer genügenden Genauigkeit den Halbschattenwinkel auf etwa 1°. Dies hatte indes zur Folge, dass wir an Lichtstärke einbüssten, was an Genauigkeit gewonnen wurde. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, ersetzten wir die Natriumflamme durch eine kleine Bogenlampe. Zwecks Erzeugung monochromatischen Natriumlichtes durchbohrten wir nach LOWRY[2]) die Kohle, welche den positiven Pol bildete, nach der Längenachse und brachten, in den so gebildeten Kanal eine Glasstange. In dieser Weise erhielten wir eine sehr kräftige, vorherrschend monochromatische Lichtquelle. Man befreite das Licht von den übrigen Strahlen mittels einer SCHOORLschen[3]) Cuvette, welche eine Lösung von Kaliumbichromat und Kupfersulfat in Wasser enthielt. Wir brachten diese Cuvette zwischen die Lichtquelle und das Polarimeter.

Sämtliche Messungen wurden bei 32° C ausgeführt.

Das Polarimeterrohr wurde auf dieser Temperatur gehalten durch strömendes Wasser, welches aus einem Thermostaten mittels einer kleinen Pumpe durch das Rohr gepumpt wurde. Die Temperatur des Thermostaten war innerhalb $^1/_{10}$° konstant. Der das Polarimeterrohr

[1]) Ausser Betracht bleiben Gemische, welche aus Stoffen bestehen, welche beide optisch aktiv sind. [2]) LOWRY, Trans. Royal Soc. London A **212**, 212. 1913. [3]) SCHOORL, Chem. Weekbl. **22**, 597. 1925.

umgebende Mantel enthielt ein Thermometer. Um das Wasser in dem Mantel auf 32·0° C zu erhalten, war es nötig, den Thermostaten auf 32·4° C zu bringen.

Wir bestimmten das Drehungsvermögen von 0·5 norm.; 0·15 norm. 0·05 norm., sowie 0·016 norm. *l*-Bornylacetat in Alkohol-Wassergemischen verschiedener Zusammensetzung. Ebenfalls untersuchten wir, wie sich die optische Drehung ändert, wenn man der Lösung einen Elektrolyten (*NaCl*) zusetzt.

Das Bornylacetat wurde eingewogen in Masskolben von 50 cm^3, die bei 15° C geeicht waren. Man füllte dieselben mit den berechneten Gewichten an Alkohol und weiter bis zur Marke mit Wasser. Da diese Messungen nur einen vorläufigen Charakter hatten, lassen sich aus den Ergebnissen noch keine definitiven Schlüsse ziehen. Dennoch beweisen sie, dass tatsächlich mit der Änderung des Mediums eine Änderung der optischen Drehung eintritt. In erster Linie fanden wir, dass die Änderung der Drehung in absolutem Alkohol der Esterkonzentration proportional ist, denn es ergab sich für 0·5 norm., 0·15 norm., 0·05 norm. bzw. 0·016 norm. *l*-Bornylacetat in absolutem Alkohol eine Drehung von 8·72°, 2·59°, 0·85° bzw. 0·25°, während bei strenger Proportionalität die zu erwartenden Werte 8·72°, 2·61°, 0·87° bzw. 0·28° wären.

Dagegen ist die Drehung nicht konstant, wenn das Lösungsmittel seine Zusammensetzung ändert. So betrug z. B. die optische Drehung von 0·15 norm. *l*-Bornylacetat in 100-, 80-, 60- bzw. 47gewichtsprozentigem Alkohol: 2·59°, 2·64°, 2·69°, 2·66°.

Bei der 0·5 norm. Lösung erhielten wir den Eindruck, dass bei 80%igem Alkohol ein Maximum vorliegt. Wir fanden nämlich für 100-, 80-, 60- und 49·4%igen Alkohol die Zahlen: 8·72°, 9·15°, 8·90° und 8·94°. Bei Wiederholung der Messung in 80%igem Alkohol fanden wir 9·23°. Der Vorrat des *l*-Bornylacetats, welchen wir für unsere Untersuchungen benutzt hatten, langte indes nicht, um die soeben beschriebenen Messungen fortzusetzen.

Der Drehungswert in 60%igem Alkohol bei der Konzentration 0·15 norm. beträgt 0·3 des Wertes für die 0·5 norm. Lösung, ebenfalls in 60%igem Alkohol ($0{\cdot}3 \cdot 8{\cdot}90° = 2{\cdot}67°$), während gefunden wurde 2·69°, ganz in Übereinstimmung mit dem Werte für den 100%igen Alkohol.

Bei den Lösungen, welche 0·05 bzw. 0·016 norm. waren, lagen die Unterschiede der Drehung bei Änderung der Alkoholkonzentration innerhalb der Versuchsfehler.

Auch als wir Elektrolyt zusetzten, erhielten wir den Eindruck, dass eine Änderung des Drehungsvermögens eintrat.

Obwohl somit gewisse Andeutungen vorliegen, dass Wasserzusatz einen Einfluss auf das Drehungsvermögen ausübt, speziell bei verdünnten Lösungen, welche denen am ähnlichsten sind, die bei den Geschwindigkeitsmessungen verwendet wurden, sind die Versuchsfehler noch zu bedeutend, als dass es möglich wäre, bereits jetzt feststehende Schlüsse zu ziehen.

Wir beabsichtigen indes eine eingehende Untersuchung auszuführen über den Einfluss verschiedener einfacher und gemischter Medien auf die Rotation und auf die Rotationsdispersion von Lösungen des aktiven Bornylacetats.

Zusammenfassung.

26. Ausgehend von unseren heutigen Kenntnissen über die Rolle einfacher und gemischter Medien bei Reaktionen, welche in Lösungen vor sich gehen, wurde eine Theorie aufgestellt zur Erklärung des Einflusses äusseren Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Insofern es sich um gemischte Medien handelt, fusst diese Theorie auf der Annahme einer teilweisen Trennung der Komponenten des Mediums, welche von den Molekeln der gelösten Substanz erzeugt wird. Diese Trennung wird von einer Deformation der Molekeln der gelösten Substanz begleitet. An Hand dieser Theorie war es möglich den Sinn des Druckeffekts anzugeben; ausserdem liessen sich drei Voraussagen ausarbeiten über den Einfluss von Änderungen in den Verhältnissen, unter welchen eine Reaktion vor sich geht (Änderung der Temperatur und von Katalysatoren) auf den Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zwecks näherer Prüfung dieser Theorie und der genannten Voraussagen wurden auf experimentellem Wege ermittelt:

1. Der Einfluss des Druckes auf die Verseifung von *l*-Bornylacetat durch Natron bei verschiedenen Temperaturen.

2. Die Änderung des Druckeinflusses, wenn man dem Reaktionsgemisch entweder überschüssigen Ester oder überschüssiges Borneol zusetzt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung haben diese Voraussagen völlig bestätigt. Schliesslich führten wir einige orientierende Messungen

aus über den Zusammenhang zwischen dem optischen Drehungsvermögen und der Deformation von Stoffen, welche in gemischten Medien gelöst sind.

Diese Messungen (welche gleichfalls am *l*-Bornylacetat ausgeführt wurden) erlauben, da es sich um orientierende Versuche handelt, bisher nicht, definitive Schlüsse zu ziehen. Dennoch weisen dieselben darauf hin, dass eine Änderung in der Zusammensetzung des Mediums, von einer solchen in der Deformation der gelösten Substanz begleitet wird. Diese Änderung offenbart sich in einer solchen des optischen Drehungsvermögens.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
Februar 1927.

Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. II.

Von

A. L. Th. Moesveld und **Wilhelma A. T. de Meester.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 28.)

Bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten kann man zur Bestimmung der Reaktionskonstante zwei verschiedenen Wegen folgen:

Man kann nämlich a) in einem bestimmten Momente die Reaktion stoppen und die Konzentration, deren Kenntnis zur Berechnung erfordert wird, ermitteln in einem Gemisch, welches seine Zusammensetzung nicht mehr ändert. Dies findet statt bei titrimetrischen Geschwindigkeitsmessungen und im allgemeinen, wenn man die Konzentration des betreffenden Reaktionsgemisches auf analytischem Wege ermittelt.

b) Das zweite Verfahren besteht darin, dass man die Reaktion sich ungestört vollziehen lässt und zu bestimmten Zeiten irgendeine Grösse misst, deren funktioneller Zusammenhang mit der Konzentration bekannt ist. Ein Beispiel dieses Verfahrens liefert uns die Geschwindigkeitsbestimmung mittels elektrischer Widerstandsmessung[1]). Auch gehören in diese Kategorie diejenigen Messungen, welche auf dem Zusammenhang fussen, der zwischen der Konzentrationsänderung und der Änderung bestimmter physikalischen Eigenschaften des Reaktionsgemisches existiert.

Bei der ersten Gruppe können mehrere Fehler auftreten, die zu Ungenauigkeiten in der Konstante führen. Selbst wenn die analytische Bestimmung der Konzentration nach dem Stoppen der Reaktion keine Fehlerquellen enthält (Titrierungsfehler), bleibt doch die Unsicherheit bestehen, welche eine Folge ist von der Tatsache, dass die notierte Zeit und die Konzentration im Augenblick des Arretierens der Reaktion nicht völlig miteinander übereinstimmen. Dieses Stoppen besteht nämlich in dem plötzlichen Abkühlen des Reaktionsgemisches bzw. in dem Zusatze irgendeines Stoffes, welcher einen der Reaktionskomponenten unwirksam macht. Diese Manipulationen lassen sich niemals momentan ausführen. Infolgedessen bleibt eine gewisse Un-

[1]) Proc. Royal Soc. London A **157**, 78. 1906. Z. physikal. Chem. **89**, 338. 1915. **103**, 486. 1922.

sicherheit bestehen in der Bestimmung der richtigen Konzentration in dem Momente, in welchem man die Reaktion zu arretieren glaubt. Die hierdurch entstehenden Abweichungen ändern sich von Fall zu Fall.

Im Anfang der Reaktion wird im allgemeinen ein solcher Fehler grösser sein als am Ende, da die Stoffmenge, welche sich dann pro Zeiteinheit umwandelt, eine grössere ist.

Auch den Fehler, welcher bei der Konzentrationsbestimmung gemacht wird, darf man nicht a priori als konstant annehmen. Ob derselbe prozentuell grösser ist am Anfang der Reaktion als am Ende, hängt davon ab, ob man die Konzentration der verschwindenden Stoffe oder die des sich bildenden Reaktionsprodukts ermittelt.

Meist wird ersteres der Fall sein und dann wird der Fehler am Ende der Reaktion grösser sein als am Anfang, weil die Konzentration des Stoffs, welcher sich umwandelt, dann noch gering ist. Ausserdem ist es möglich, dass die Genauigkeit der Analyse selbst durch die sich bildenden Reaktionsprodukte bedeutend verändert wird. Man denke z. B. an die Änderung des Umschlagpunktes eines Indikators, falls die wässrige Lösung bei einer Verseifung stets reicher an Alkohol wird. Es ist somit in der Regel nicht möglich, sich für den unter a) genannten Fall endgültig über die Genauigkeit der ermittelten Konzentrationen zu äussern.

2. Bestimmt man die Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten bei ungestörtem Reaktionsverlauf (b), so werden eventuelle Fehler im Fixieren des Moments der Messung sich am stärksten fühlbar machen am Anfang der Reaktion, weil dann die Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit am grössten ist.

Man findet in diesem Falle die Konzentration sekundär aus dem funktionellen Zusammenhang zwischen der Konzentration und der gemessenen Grösse. Dieser Zusammenhang kann jedwede Form haben. Infolgedessen wird der Fehler in der Bestimmung von c zu verschiedenen Zeiten während der Reaktion keineswegs konstant zu sein brauchen; derselbe wird sowohl zunehmen wie abnehmen können.

Ausserdem aber wird man bei der Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten sowohl in dem Falle (a) wie in dem Falle (b) bei den ersten Messungen den „Anfangsstörungen" Rechnung tragen müssen infolge der Autokatalyse durch Stoffe, welche zu Anfang vorhanden sind, als durch eventuell auftretende Nebenreaktionen. Der Effekt beider wird grösser sein, je nachdem die Konzentration der Stoffe, die zu Anfang der Reaktion vorhanden sind, eine grössere ist,

während die Störung geringer werden wird beim weiteren Verlauf der Reaktion.

Studiert man eine Reaktion, welche nicht allzu schnell verläuft, so lassen sich diese Anfangsstörungen umgehen, indem man erst diejenigen Konzentrationsbestimmungen beachtet, von welchen man annehmen darf, dass sie nicht von Störungen beeinflusst sind.

Am Ende der Reaktion kann Katalyse infolge der gebildeten Reaktionsprodukte gewisse Endstörungen herbeiführen, oder auch das Auftreten von gewissen Gleichgewichten. Dies hat zur Folge, dass die gemessenen Konzentrationen nicht denjenigen entsprechen, welche zu der Gleichung gehören, welche für die normal verlaufende Reaktion gilt.

Um diese Fehler zu umgehen, wird man die Messungen nicht bis auf das Äusserste fortsetzen, sondern den Versuch abbrechen, bevor die Endstörungen sich merklich geltend machen.

Sowohl die Anfangs- wie die Endstörungen treten selbstverständlich während des ganzen Versuchs auf. Erstere werden aber, wenn die Reaktion fortschreitet, abnehmen, die letzteren dagegen zunehmen. In dem Gesamtresultat macht sich somit die algebraische Summe beider fühlbar.

Sorgt man nun dafür, stets den mittleren Teil des Reaktionsverlaufs für die Bestimmung der Reaktionskonstante zu verwenden, so werden die störenden Effekte sich am wenigsten geltend machen.

Verfügt man nicht über die nötigen Daten, um eine richtige Schätzung der auftretenden Fehler in der Konzentrationsbestimmung auszuführen, so liegt es auf der Hand, sämtlichen Beobachtungsgleichungen des brauchbaren mittleren Teils der Reaktion, welche man für die Ableitung der Reaktionskonstante verwendet, gleiches Gewicht beizulegen.

3. Der eine von uns hat vor einigen Jahren[1]) ein Berechnungsverfahren beschrieben, welches sich auf eine bimolekulare Reaktion in der nachfolgend beschriebenen Art und Weise anwenden lässt. Dieses Verfahren wird in der nachstehenden Abhandlung (Piezochemische Studien XXIX) benutzt. Auch früher (Piezochemische Studien XXIII[2])) haben wir es bereits angewandt.

Beträgt die Anzahl der Messungen, aus welchen die Konzentrationen berechnet werden, n, so lassen sich $n-1$ unabhängige Differenzen ableiten zwischen den reziproken Werten der Konzentrationen.

[1]) Z. physikal. Chem. **103**, 481. 1922. [2]) Z. physikal. Chem. **105**, 455. 1923.

Für eine bimolekulare Reaktion gilt:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A}\right). \tag{1}$$

Hierin ist $A-x$ die Konzentration zur Zeit t, A die zur Zeit $t=0$, während k die Reaktionskonstante darstellt.

Schreiben wir diese Gleichung in der Form:

$$\frac{1}{A-x} = kt + \frac{1}{A}, \tag{2}$$

so ergibt sich, dass eine lineare Funktion zwischen der Zeit und dem reziproken Wert der Konzentration vorliegt.

Die gesuchte Reaktionskonstante ist der Richtungskoeffizient der Kurve $\frac{1}{A-x}, t$, welche diese Beziehung darstellt. Die n Beobachtungen die sämtlich derselben Bedingung (2) Genüge leisten, liefern $n-1$ unabhängige Werte für die Reaktionskonstante.

Schreiben wir nunmehr (2) für diese n Beobachtungen auf, so entstehen n Gleichungen mit zwei Unbekannten, nämlich k und $\frac{1}{A}$, worin k die Richtung der Kurve darstellt und $\frac{1}{A}$ den Ort eines Punktes der Kurve (in unserem Falle die Mitte).

Statt dass wir die n Beobachtungen in ein Diagramm auftragen gegen die Zeit, und sodann die am genauesten anschliessende Gerade legen, lassen sich diese Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate lösen; wir finden dann einen Wert für k, der allen Messungen am genauesten entspricht.

In Übereinstimmung mit dem auf S. 228 Gesagten legen wir allen Beobachtungsgleichungen dasselbe Gewicht bei.

4. Gegen dieses Verfahren zur Berechnung von k sind nunmehr von verschiedenen Seiten Bedenken erhoben worden. Die, welche von C. Wagner[1]) herrühren sind bereits seitens G. Schmid[2]) teilweise widerlegt worden. Übrigens teilen wir keineswegs die Bedenken, welche Wagner ausführt gegen die Tatsache, dass wir sämtlichen n Gleichungen dasselbe Gewicht beilegen.

Kann man aus triftigen Gründen diesen Gleichungen ein verschiedenes Gewicht beilegen, so hat es selbstverständlich einen Sinn, darauf bei der Berechnung von k zu achten. Man vergleiche im Zusammen-

[1]) C. Wagner, Z. physikal. Chem. **115**, 130. 1925. [2]) G. Schmid, Z. physikal. Chem. **119**, 8. 1926.

hang damit S. 228. Das von SCHMID in seiner Abhandlung beschriebene Verfahren scheint uns ein Resultat zu liefern, das sich den Tatsachen weniger gut verschliesst, während seine Bedenken gegen das MOESVELDsche Verfahren unseres Erachtens auf falschen Annahmen fussen.

Wir möchten zu der SCHMIDschen Methode folgendes bemerken:

Die einfache Weise, in der er sein Resultat erreicht, ist der Tatsache zuzuschreiben, dass er nicht so gut wie möglich seine Beobachtungen ausnützt. Er leitet seine Beziehungen folgenderweise ab[1]):

Nach der Definition ist

$$k = \frac{l_a - l_b}{t_b - t_a} = \frac{l_c - l_d}{t_d - t_c} = \frac{l_e - l_f}{t_f - t_e} = \cdots \tag{1}$$

wo l_a, l_b, l_c ... Beobachtungswerte zu den beliebigen Zeiten t_a, t_b, t_c ... sind. Durch korrespondierende Addition erhält man daraus:

$$k = \frac{l_a - l_b + l_c - l_d + l_e - l_f \pm \cdots}{t_b - t_a + t_d - t_c + t_f - t_e \pm \cdots}. \tag{2}$$

In dieser Gleichung für k kommen die Grössen l alle nur einmal und ohne verschiedenen Faktor vor. Halten wir also an der vorhin gemachten Voraussetzung fest, dass sie alle von gleicher mittlerer Genauigkeit seien, so hat der Fehler eines jeden den gleichen Einfluss auf das Resultat. Wir haben damit unser Problem schon gelöst. Da wir den Indices a, b und c ... keine bestimmte Bedeutung gegeben haben, so bleibt noch die Frage, wie die Messungen am besten auf die Formel zu verteilen sind. Offenbar ist diese Verteilung für die Genauigkeit des Zählers ohne Belang; hier werden ν zufällige, teils positive, teils negative Fehler zur Hälfte addiert, zur Hälfte subtrahiert. Bei gleicher Genauigkeit des Zählers wird aber die Konstante k um so genauer, je grösser der Nenner ist. Den grösstmöglichen Nenner hat folgende Formel:

$$k_{\mathrm{III}} = \frac{l_1 + l_2 + l_3 + \cdots + l_{\frac{\nu}{2}} - \left(l_{\frac{\nu}{2}+1} + \cdots l_\nu\right)}{t_{\frac{\nu}{2}+1} + t_{\frac{\nu}{2}+2} + \cdots + t_\nu - \left(t_1 + t_2 + t_3 + \cdots t_{\frac{\nu}{2}}\right)}, \tag{3}$$

wo $t_1 < t_2 < t_3 < \ldots$ Dabei ist, wie aus der Ableitung hervorgeht, zu beachten, dass genau gleich viele Beobachtungsgrössen und -zeiten addiert wie subtrahiert werden."

Aus (1) ersieht man sofort, dass SCHMID aus n Beobachtungen nur $^1/_2 n$-Werte für k ableitet und dass die weiteren Deduktionen auf den günstigsten Ausdruck für k diese Zahl nicht ändert.

[1]) Z. physikal. Chem. **119**, 8. 1926, speziell S. 10.

Dieselben beziehen sich nur auf eine Umstellung der Terme zu dem Ausdrucke, den er für k_{III} ableitet.

Bei genauerer Betrachtung stellt sich heraus, dass nicht aufgeschrieben sind die Ausdrücke

$$k = \frac{l_b - l_c}{t_c - t_b} = \frac{l_d - l_e}{t_e - t_d} = \cdots$$

Dies bedeutet experimentell, dass Störungen in den Zeitintervallen t_b bis t_c, t_d bis t_e keinerlei Einfluss üben auf den Wert von k bei dem von SCHMID befolgten Berechnungsverfahren.

Der definitive Ausdruck (3) kombiniert nur die Beobachtungen in anderer Art und Weise.

Die Umformung zu (3) kann man sich denken zustande zu kommen durch Summierung einer Anzahl Ausdrücke, wie in (1) niedergeschrieben sind.

$$k = \frac{l_1 - l_{\frac{v}{2}+1}}{t_{\frac{v}{2}+1} - t_1} = \frac{l_2 - l_{\frac{v}{2}+2}}{t_{\frac{v}{2}+2} - t_2} = \cdots \qquad (4)$$

Dass diese systematische willkürliche Wahl der Beobachtungen nicht nur die Messresultate nicht so ausgiebig wie möglich ausnutzt, sondern ein völlig falsches Bild von dem Reaktionsverlauf zu geben imstande ist, lässt sich leicht folgenderweise demonstrieren:

Jeder beliebige, nicht geradlinige Verlauf der l-Werte mit der Zeit kann eine Konstante nach (3) liefern, falls die in (4) kombinierten l-Werte nur auf parallelen Kurven mit dem richtigen Richtungskoeffizienten liegen, wie in unserer Fig. 1 dargestellt ist. Schreibt man auch die anderen unabhängigen Kombinationen der l-Werte in einem derartigen Falle nieder, so würde sofort das Nichtkonstantsein von k zutage treten.

Man könnte dann also eine periodische Reaktion für eine normal verlaufende nehmen, während in einem konkreten Falle die Genauigkeit von k infolge der willkürlichen Wahl der l-Werte eine geringere sein müsste als bei Verwendung aller unabhängigen Differenzen der l-Werte. Zwar findet man in dieser Weise annähernd den richtigen Wert der Reaktionskonstante, aber es tritt nunmehr die Schwierigkeit ein, dass man ohne weiteres nicht sehen kann, ob die Beobachtungen der gewählten Reaktionsgleichung Genüge leisten. SCHMID selbst weist auf diese Schwierigkeit hin (S. 13 unten). Man hat dann die Reaktionskonstante nach dem gebräuchlichen Verfahren doch wieder für die verschiedenen Intervalle zu berechnen und entweder nach SCHMID

oder graphisch den Anschluss an k zu beurteilen. Nun ist es aber gerade ein Vorteil der von uns benutzten Methode, dass die eine Normalgleichung den Wert für k liefert, die andere den l-Wert der Mitte der Kurve. Man berechnet dann die anderen l-Werte und beurteilt, ob die Reaktionsgleichung den Tatsachen entspricht, nach der zufälligen bzw. systematischen Verteilung der Abweichungen.

Der Vorteil, dass das SCHMIDsche Verfahren zur Berechnung von k einfacher ist als das unsrige, überwiegt unseres Erachtens die genannten Schwierigkeiten nicht.

Stellt man an ein Berechnungsverfahren von k als Hauptanforderung, dass es einfach sein soll, so kann man den Anfangs- und Endwert

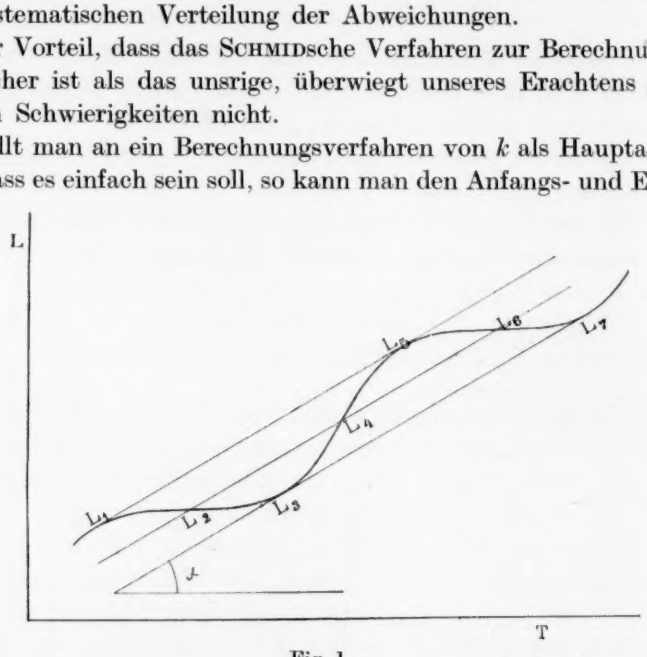


Fig. 1.

der Konzentration durch die gesamte Reaktionszeit dividieren und alle zwischenliegenden Beobachtungen fortlassen. Offenbar wird aber die so erhaltene Konstante der Wahrheit weniger gut entsprechen, als wenn man ein Verfahren anwendet, bei welchem sämtliche experimentellen Daten völlig ausgenutzt werden.

Wir möchten zum Überfluss darauf hinweisen, dass das gleiche Verfahren benutzt wird bei der Bestimmung der Wellenlänge von Vibrationen nach der KUNDTschen Methode[1]). Handelt es sich darum, nach diesem Verfahren den wahrscheinlichsten Wert für diese Wellenlänge aus einer Anzahl Messungen des Ortes der Knotenpunkte ab-

[1]) KOHLRAUSCH, Leitfaden der praktischen Physik. 14. Aufl. S. 15. Leipzig 1923.

zuleiten, so wendet man einen Ausdruck an, der von KUNDT mittels der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet wurde und welche völlig dem von uns benutzten Ausdruck für k entspricht, nämlich:

$$k = 6\,\frac{(n-1)(l_n - l_1) + (n-3)(l_{n-1} - l_2) + \cdots}{n(n^2-1)} \qquad (\alpha)$$

Es lässt sich dies durch eine einfache Umrechnung der ersten Normalgleichung leicht nachweisen. Ausser dieser vollkommen strengen Formel findet man an genannter Stelle auch eine annähernde, welche nahezu der SCHMIDschen Gleichung entspricht. In der annähernden Gleichung werden die Beobachtungen in ganz derselben Art und Weise kombiniert als in der strengen (α), indess unter Fortlassung der Koeffizienten $(n-1)$, $(n-3)$ usw.

SCHMID[1]) gibt ferner an, es sei das graphische Verfahren das genaueste; dabei werden die reziproken Werte der Konzentrationen (bzw. die reziproken Potenzen oder Logarithmen der Konzentrationen) als Ordinaten, die zugehörigen Zeiten als Abszissen eingetragen. Die so erhaltenen Punkte sollen auf einer Geraden liegen, deren Richtungskoeffizient die Reaktionskonstante bestimmt. Dieses anschauliche Verfahren lässt sich nach SCHMID nicht durch ein mathematisches ersetzen.

Wir haben die Methode der kleinsten Quadrate aber zu nichts anderem benutzt, als zur Berechnung der Kurve, welche den experimentell ermittelten Punkten am besten entspricht, die uns die n Beobachtungen von $\frac{1}{c}$ liefern unter der Annahme, dass sämtliche Punkte der Kurve mit gleicher Genauigkeit festgestellt wurden.

Im Gegensatz zu WAGNER macht SCHMID, ebenso wie wir, die Annahme, dass sämtlichen Beobachtungsgleichungen dieselbe Genauigkeit zuerkannt werden darf.

SCHMID bemerkt, er könne sich dem MOESVELDschen Berechnungsverfahren nicht anschliessen, weil die verschiedenen l-Werte mit sehr verschiedenen Faktoren multipliziert werden. Dies bezieht sich auf die Art und Weise, in welcher die Normalgleichungen aus den Beobachtungsgleichungen abgeleitet werden, ein Vorgehen, welches völlig unabhängig ist von der physikalisch-chemischen Bedeutung der Mes-

[1]) Wir bemerken, dass auf S. 14 der SCHMIDschen Abhandlung ein Druckfehler stehen geblieben ist. Statt „Man trage . . . die zugehörigen Konzentrationen als Abszissen in ein Koordinatensystem ein", lese man „. . . die zugehörigen Zeiten".

sungen. Dieses Multiplizieren mit sehr verschiedenen Faktoren findet denn auch seine Berechtigung völlig darin, dass sich die Richtung einer Kurve um so genauer bestimmen lässt, je weiter die beiden Punkte, welche dieselbe definieren, auseinanderliegen. Stellen wir uns somit mit SCHMID auf den Standpunkt, dass sämtlichen l-Werten dasselbe Gewicht zukommt, so ist auch ein Wert, der auf einem gewissen Abstand von der Mitte der Beobachtungen liegt, mit einem Faktor zu multiplizieren, welcher proportional jenem Abstand zunimmt.

Wir möchten noch speziell betonen, dass das Essentielle des von uns befolgten Berechnungsverfahrens nicht liegt in der Art und Weise, in der die Beobachtungszeit in gleiche Intervalle verteilt wurde. Dies wurde nur getan erstens, weil durch die ausschliessliche Benutzung des mittleren Teils des Reaktionsverlaufs allen Beobachtungsgleichungen eine etwa gleichgrosse Genauigkeit zuerkannt werden darf, und zweitens, weil dieses Verfahren die Berechnung mittels dieser Gleichungen einigermassen vereinfacht.

Das Essentielle der Methode liegt aber darin, dass versucht wurde, sämtliche Beobachtungen völlig auszunutzen und die Willkür zu beseitigen, die der Wahl eines bestimmten Anfangswertes anhängt, welcher dann mit allen weiteren Messungen kombiniert wird. Es liegt denn auch nicht die geringste Schwierigkeit vor, die Messungen in Zeitintervallen auszuführen, die bis zur Mitte der Reaktion abnehmen und dann wieder zunehmen. Um in diesem Falle die Kurve zu konstruieren, welche am genauesten den l-Werten entspricht, leitet man mittels der Methode der kleinsten Quadrate in derselben Weise die Normalgleichungen ab aus den Beobachtungsgleichungen. Wenn man dann die Zeiten in derselben Weise zunehmen lässt nach beiden Seiten von der Mitte der Reaktion aus, so bleibt selbst der Vorteil bestehen, dass die Normalgleichungen jede nur eine einzige der Unbekannten enthalten, während die umständlichere Arbeit zur Berechnung von $[tt]$, da es sich um Serienarbeit handelt, von keiner Bedeutung ist.

Zusammenfassung.

Es wurden die Bedenken widerlegt, welche WAGNER und auch SCHMID gegen ein von dem einen von uns gegebenen Verfahren zur Berechnung von Reaktionskonstanten erhoben hatten.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
Februar 1928.

Elektrochemie der Lösungen von Phosphorpentachlorid in Brom.

Von

W. A. Plotnikow und **Sophie Jakubson.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 8. 28.)

Die Lösungen von Phosphorpentabromid in Brom besitzen eine bedeutende elektrische Leitfähigkeit. In Abhängigkeit von der Konzentration tritt bei der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ein Maximum auf. In Abhängigkeit von der Verdünnung bildet die molekulare Leitfähigkeit zuerst ein Maximum und passiert dann ein Minimum. Die Elektrolysenversuche zeigen, daß sich anodisch Chlor ausscheidet. Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung stellt eine gerade Linie dar. Dem Zerfall in Ionen unterliegt hier ein polymerisiertes Polybromid $nPCl_5 \cdot mBr_2$.

1. Die Versuchsmethode.

Für unsere Versuche benutzten wir Präparate von Kahlbaum: reines Phosphorpentachlorid und Brom „zur Analyse". Das Brom wurde, wie üblich[1]), getrocknet und fraktioniert.

Die Elektroden waren aus Platin und wurden nicht platiniert[2]).

Die Messungen wurden wie gewöhnlich mit Brücke und Telephon ausgeführt. Die Temperatur war 25° C.

Zuerst wurde im Leitfähigkeitsgefäss das Brom gewogen und daraufhin zu ihm das Phosphorpentachlorid zugesetzt; die weiteren Konzentrationen jeder Versuchsreihe wurden durch Hinzufügen von Brom erhalten.

Da das Brom und das Phosphorpentachlorid bei 25° leicht verdampfen, und das letzte zudem noch dissoziiert, sind bei der Bestimmung der Prozentgehalte Fehler möglich.

Das spez. Gewicht wurde mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt.

Die Leitfähigkeitswerte änderten sich nicht mit der Zeit.

2. Die Messergebnisse.

Tabelle 1.

Prozent PCl_5	$K \cdot 10^3$	Prozent PCl_5	$K \cdot 10^3$
0·6	0·0055	5·6	18·45
0·9	6·86	5·65	18·3
1·3	8·86	7·2	29·1
2·6	11·3	8·2	31·1
3·7	11·5	8·45	32·5
4·9	15·9	9·7	41·7

[1]) Vgl. die früheren Mitteilungen: Z. physikal. Chem. **84**, 365. 1913. [2]) Vgl. die früheren Mitteilungen: Z. physikal. Chem. **116**, 112. 1925.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Prozent PCl_5	$K \cdot 10^3$	Prozent PCl_5	$K \cdot 10^3$
9·9	44·3	16·1	57·7
11·9	47·4	17·45	56·7
12·2	51·3	17·6	56·7
14·0	54·8	18·4	55·2
14·8	54·8	18·5	50·2
15·3	57·1	20·10	48·8

Tabelle 2.

Prozent PCl_5	φ	μ	Prozent PCl_5	φ	μ
2·6	2605	29·4	9·7	703	29·3
3·7	1814	20·9	9·9	692	30·7
4·9	1391	22·1	12·2	563	28·9
5·6	1232	22·7	14·0	491	27·0
7·2	940	27·4	15·3	453	25·75
8·2	823	25·9	17·45	399	22·6
8·45	806	26·2	18·4	379	20·9

Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$, wie aus der Tabelle 1 und Fig. 1 zu entnehmen ist, steigt zuerst mit wachsender Konzentration, bei 16%

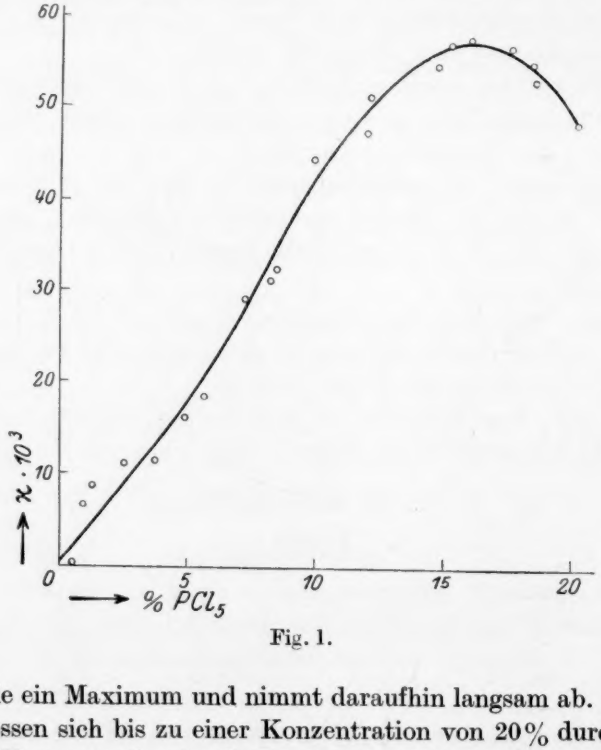


Fig. 1.

erreicht sie ein Maximum und nimmt daraufhin langsam ab. Die Messungen liessen sich bis zu einer Konzentration von 20% durchführen; bei dieser Konzentration ist die Lösung an PCl_5 gesättigt. Der grösste

Wert der spezifischen Leitfähigkeit ist gleich 0·06. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer 15%igen Lösung von PCl_5 in Brom ist nur um dreimal kleiner als der entsprechende Wert für eine 15%ige wässerige Lösung eines solchen typischen Elektrolyts, wie das Natriumchlorid. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Phosphorpentabromid in Brom[1]) beträgt ebenfalls 0·06; aber eine solche Lösung enthält 29% PBr_5; die Leitfähigkeit einer 15%igen Lösung ist dagegen nur gleich 0·03. Der Verlauf der Kurven für die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist bei den beiden Elektrolyten PCl_5 und PBr_5 äusserst ähnlich.

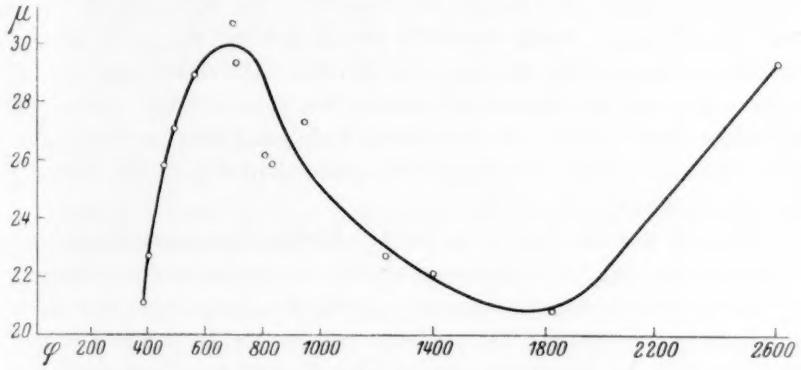


Fig. 2.

Die Kurven der molaren elektrischen Leitfähigkeit (Fig. 2) sind von sogenanntem anomalem Charakter: anfangs steigt die molare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung, sie passiert ein Maximum bei $\varphi = 650$, dann nimmt sie ab, geht durch ein Minimum bei $\varphi = 1800$ und steigt wieder mit wachsender Verdünnung.

Es ist von Interesse, dass das Maximum der molaren elektrischen Leitfähigkeit wie für das PCl_5, so auch für das PBr_5 ungefähr der gleichen Verdünnung entspricht (entsprechend 680 und 650). Das erklärt sich dadurch, dass beide Elektrolyten ein Maximum bei voneinander wenig verschiedenen molaren Konzentrationen bilden.

Die maximale molare elektrische Leitfähigkeit des PBr_5 besitzt eine Lösung, deren Zusammensetzung genau der Formel $PBr_5 . 20\ Br$ (ber. 21·2%, gef. 21·1%) entspricht, und im Falle des PCl_5 entspricht

[1]) Z. physikal. Chem. 48, 23. 1904.

ebenfalls das Maximum einer analogen Formel $PCl_5 . 20\ Br$ (mit einem möglichen Fehler von etwa 1%).

Die maximalen Werte für die molare Leitfähigkeit sind für die beiden Elektrolyten einander sehr nahe: 34 für das PBr_5 und 31 bis 32 für das PCl_5.

3. Die Elektrolyse.

Die Elektrolyse wurde mit einer Platinkathode durchgeführt; die Anode war entweder aus reinem Silber, oder aus Silber, das mit Silberbromid bedeckt war, wie es bereits in früheren Arbeiten beschrieben war. Bei der Elektrolyse bildet sich an der Anode Halogensilber. Die Gewichtszunahme der Anode war um 30% bis 39% grösser, als es nach dem FARADAYschen Gesetz zu erwarten wäre, wenn sich anodisch nur Chlor ausscheiden würde. Die grössten Abweichungen vom FARADAYschen Gesetz wurden an Anoden aus reinem Silber beobachtet, da reines Silber nicht nur mit jenen Halogenatomen in Verbindung tritt, die sich elektrisch abscheiden, sondern auch mit dem Brom, in das die Elektrode eintaucht.

Bei den mit Bromsilber bedeckten Elektroden waren die grössten Abweichungen bei Versuchen zu beobachten, die am längsten dauerten.

Diese Beobachtungen zwangen zu der Annahme, dass sich an der Anode nicht nur Chlorsilber, sondern auch Bromsilber bildet. Deshalb wurde in einigen Versuchen das an der Elektrode gebildete Haloidsilber analysiert. Die Anode bestand bei diesen Versuchen natürlich, aus reinem Silber. Für die Analyse wurde der grösste Teil des Halogensilbers von der Elektrode auf mechanischem Wege entfernt. Die Analyse wurde nach der üblichen Methode durch Überführung von $AgBr$ in $AgCl$ im Chlorstrom durchgeführt. Wir führen einige Resultate an:

	I	II
Chlor gefunden	0·036	0·041
Berechnet nach dem FARADAYschen Gesetz	0·036	0·044

Nehmen wir an, dass das Bromsilber sich ausschliesslich zufolge chemischer Gegenwirkung des Silbers mit dem Lösungsmittel bildet, so entspricht die Menge Chlorsilber ungefähr dem FARADAYschen Gesetz. Dabei ist zu beachten, dass der an der Kathode sich ausscheidende Phosphor mit dem Bromlösungsmittel in Gegenwirkung tritt und dabei Phosphorpentabromid bildet, welches sich schnell in der ganzen Lösung verbreitet, da die Elektroden einander sehr nahe stehen,

und die Lösung sich während der Elektrolyse erwärmt. Für das Phosphorpentabromid haben frühere Untersuchungen ergeben, dass bei der Elektrolyse der Lösungen in Brom sich an einer silbernen Anode Brom in Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz ausscheidet. Es ist deshalb möglich, dass am Ende der Elektrolysenversuche mit PCl_5 sich an der Anode neben Chlor auch Brom anzuscheiden beginnt, zufolge von Elektrolyse des sekundären Produktes PBr_5. In diesem Falle muss die Analyse weniger Chlor aufweisen, als nach dem Coulometer berechnet, und ein Teil des durch Analyse aufgefundenen Broms muss auf Rechnung der Elektrolyse von Phosphorpentabromid gesetzt werden.

Auf solche Weise führen die Beobachtungen an der Elektrolyse zu dem Schluss, dass bei der Elektrolyse von Phosphorpentachloridlösungen in Brom sich an der Anode Chlor ausscheidet.

4. Die Zersetzungsspannung.

Tragen wir auf die Abszissenachse die Spannung und auf die Ordinatenachse die Stromstärke auf, so erhalten wir für die von uns untersuchten Lösungen eine gerade Linie, die durch den Anfangspunkt der Koordinaten geht. Wir finden somit auch hier, ebenso wie im Falle der früher untersuchten Bromlösungen[1]), keinen Knickpunkt auf, der einer Zersetzungsspannung entsprechen würde. Die Abwesenheit eines Knickpunktes erklären wir ebenso wie in den früheren Arbeiten. Die bei der Elektrolyse entladenen Ionen des Phosphors und des Chlors treten sofort in chemische Gegenwirkung mit den Bestandteilen der Lösung, dieselben Stoffe bildend, welche vor der Elektrolyse zugegen waren. Das komplizierte Gleichgewicht, welches durch Ausscheidung von Ionen gestört war, stellt sich bald wieder ein und die Lösung erscheint als durch die Elektrolyse ungeändert.

5. Die Natur des Elektrolyts.

Der anomale Verlauf der Kurve für die molare elektrische Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen wird erklärt durch die Dissoziation von leitenden polymeren Komplexen, welche in konzentrierten Lösungen sich bilden und in verdünnten zerfallen. So z. B. wurde zur Erklärung des anomalen Verlaufes der molaren elektrischen Leit-

[1]) Z. physikal. Chem. **115**, 303. 1925.

fähigkeit der Lösungen von $AlBr_3$ in C_2H_5Br folgendes Schema vorgeschlagen[1]):

$$m\,AlBr_3 + n\,C_2H_5Br = Al(n-1)\,AlBr_3\,m\,C_2H_5Br^{+++} + 3\,Br^-.$$

Auf Grund derselben Hypothese können wir auch annehmen, dass in den von uns untersuchten Lösungen im Gebiet grosser Konzentrationen in Ionen ein Komplex $n\,PCl_5 \cdot m\,Br_2$ zerfällt. Mit der Verdünnung dissoziiert diese komplexe Verbindung in PCl_5 und Brom, wodurch die molekulare Leitfähigkeit abnimmt. In ziemlich verdünnten Lösungen beginnt der Dissoziationsgrad des Elektrolyten wieder zu wachsen, ebenso wie es an wässerigen Lösungen beobachtet wird. Deshalb beginnt die Kurve, nachdem sie ein Minimum passiert hat, wieder zu steigen.

In den Verbindungen PCl_5 und PBr_5 ist der heteropolare Charakter sehr wenig ausgeprägt. Sogar in der Nähe des Schmelzpunktes weist das kristallisierte Phosphorpentabromid eine nur geringe elektrische Leitfähigkeit auf. Die Leitfähigkeit der Lösungen von PCl_5 und PBr_5 in Brom ist dagegen von sehr bedeutender Grösse. Der Grössenordnung nach ist sie sehr nahe derjenigen von wässerigen Lösungen typischer Elektrolyte. Es scheint deshalb sehr natürlich anzunehmen, dass in Bromlösungen der Dissoziation nicht die einfachen Verbindungen PCl_5 und PBr_5 unterworfen sind, sondern ihre polymerisierten Perbromide, deren Moleküle eine stark ausgeprägte Heteropolarität besitzen müssen.

Die Hypothese der elektrisch leitenden polymeren Komplexe wurde zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit des Aluminiumbromids auf Grund experimenteller Untersuchungen der komplexen Verbindungen des $AlBr_3$ vorgeschlagen[2]). Ähnlich kann auch für den hier diskutierten Fall die Existenz polymerer Perbromide experimentell belegt werden.

Gemäss dem Verlauf der Kurven der elektrischen Leitfähigkeit ist das Phosphorpentachlorid dem Phosphorpentabromid sehr ähnlich. Es erscheint als natürliche Folge daraus erwarten zu dürfen, dass beide Elektrolyte auch analoge Struktur besitzen. Deshalb schliessen wir in die Zahl der experimentellen Beweise nicht nur unsere Beobachtungen an den Lösungen des PCl_5, sondern auch die an den Lösungen des PBr_5 ein.

[1]) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**, 466. 1902. [2]) Z. anorgan. Chem. **31**, 127. 1902. **38**, 132. 1904.

1. Nach Versuchen von BILTZ und JEEP[1]) weist die thermische Analyse des Systems Phosphortribromid—Brom auf die Existenz eines Polybromids $PBr_5 . 6\,Br_2$ hin. Für das Phosphorpentachlorid ist es uns gelungen, ein kristallisiertes Polybromid $PCl_5 . 5\,Br_2$ oder $PCl_5 . 10\,Br$ auszuscheiden[2]). Die Hypothese über die Bildung in der Lösung komplizierter Polybromide erhält somit einen experimentellen Beweis. Im Polybromid ist der heteropolare Charakter stärker ausgedrückt als im einfachen PCl_5.

Die Existenz von Ionen I_3 haben verschiedene Verfasser bewiesen und es liegt genügender Grund vor, in vielen Fällen die Bildung von Polyhaloidionen mit noch grösserer Atomzahl (sogar I_9) anzunehmen. Deshalb kann die Struktur des Dekabromids $PCl_5 . 5\,Br_2$ durch eine solche Formel $P(ClBr_2)_5$ wiedergegeben werden.

2. Das Dekabromid enthält 20·6% PCl_5. Das Maximum der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit entspricht 16% PCl_5. Eine Lösung, der die grösste elektrische Leitfähigkeit zukommt, enthält somit um 4·5% mehr Brom als das Dekabromid. Zum Vergleich ist es von Interesse zu bemerken, dass bei den Lösungen von PBr_5 in Brom das Maximum der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei etwa 32% PBr_5 auftritt, was ziemlich genau dem Perbromid von BILTZ entspricht.

Das Zusammenfallen bzw. die Nähe des dystektischen Punktes und des Maximums der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit kann als indirekter Beweis dafür dienen, dass eine komplexe Verbindung in Ionen zerfällt.

3. Eine experimentelle Bestätigung für den polymeren Zustand der leitenden Komplexe finden wir bei W. FINKELSTEIN[3]), der kryoskopisch festgestellt hat, dass in einer 4%igen Lösung in Brom das PBr_5 doppeltes Molargewicht besitzt und in einer 10%igen dreifaches. Augenscheinlich sind die sich in der Lösung bildenden Perbromide polymerisiert und der Polymerisationsgrad ändert sich mit der Verdünnung.

Es ist möglich, dass in der Bromlösung sich auch andere Perbromide mit einem anderen Bromgehalt bilden. Aber die Existenz leitender polymerer Komplexe scheint jedenfalls für die von uns untersuchten Lösungen als genügend begründet.

---

[1]) BILTZ und JEEP, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **162**, 32. 1927. [2]) Vgl. die folgende Mitteilung. [3]) W. FINKELSTEIN, Z. physikal. Chem. **105**, 10. 1923.

6. Die elektrochemische Resonanz.

Wie die elektrochemischen Untersuchungen ergeben, besitzt das Polybromid $PCl_5 . 5\ Br_2$ einen ausgeprägt heteropolaren Charakter. Aber im Gebiet nichtwässeriger Lösungen sind uns viele Fälle bekannt, wo eine typische heteropolare Verbindung als Nichtleiter auftritt[1]). Damit im Zusammenhang ist es interessant zu bemerken, dass das von uns erhaltene Polybromid, das sich gut in Schwefelkohlenstoff auflöst, darin den Strom nicht leitet. Heteropolarität oder die innermolekulare Ionisation ergibt noch nicht beim Auflösen genügende Bedingung für den Zerfall des Moleküls in Ionen.

Wir kommen somit zum Schluss, dass für die Bildung einer leitenden Lösung eine gewisse Auswahlkorrespondenz zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff notwendig ist, es ist das Auftreten der elektrochemischen Resonanz nötig, deren Natur inzwischen noch ganz ungeklärt bleibt[1]).

Zusammenfassung.

1. Die Lösungen von Phosphorpentachlorid in Brom besitzen eine bedeutende elektrische Leitfähigkeit, die der Grösse nach der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen typischer Elektrolyte nahe kommt.

2. In Abhängigkeit von der Konzentration tritt bei der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ein Maximum auf. In Abhängigkeit von der Verdünnung bildet die molekulare Leitfähigkeit zuerst ein Maximum (bei $\varphi = 650$) und passiert dann ein Minimum (bei $\varphi = 1800$).

3. Die Elektrolysenversuche zeigen, dass sich anodisch Chlor in ungefährer Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz ausscheidet.

4. Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung stellt eine gerade Linie dar, die den Anfangspunkt der Koordinaten passiert. Ein Knickpunkt wird nicht beobachtet.

5. Dem Zerfall in Ionen unterliegt hier ein polymerisiertes Polybromid $n\,PCl_5 . m\,Br_2$.

6. Die Existenz des Polybromids $PCl_5 . 5\ Br_2$ ist durch thermische Analyse bewiesen[2]).

[1]) Z. physikal. Chem. **124**, 240. 1926. [2]) Vgl. die nächste Mitteilung.

Kiew, Ukrainische Akademie der Wissenschaften. 1927—28.

Über eine Verbindung des Phosphorpentachlorids mit Brom.

Von

W. A. Plotnikow und Sophie Jakubson.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 8. 28.)

Auf Grund der thermischen Analyse ist die Existenz einer Verbindung $PCl_5 . 5\ Br_2$ festgestellt worden. Die Verbindung schmilzt bei 25° unter Zersetzung.

Im Verlauf unserer Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Phosphorpentachlorids in Brom haben wir bemerkt, dass eine etwa 20%ige Lösung bei Zimmertemperatur fast vollkommen erstarrt. Diese Beobachtungen weisen auf die Existenz eines Dystektikums $\frac{PCl_5}{Br}$ hin. Da aber die Zusammensetzung des Solvats von grosser Bedeutung für die Erforschung der Natur von Elektrolyten ist, haben wir die Schmelzkurve des Systems PCl_5—Br in jenem Gebiet, wo sich das Dystektikum befindet, untersucht.

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden in einem Beckmann-schen Kryoskopiergefäss mit elektromagnetischem Rührer und gut geschliffenem Pfropfen durchgerührt.

Alle Punkte, beginnend von einem Gehalt an PCl_5 von etwa 1%, passen sehr gut in eine Kurve mit klar ausgeprägtem Dystektikum.

Die Kurve (Fig. 1) bildet ein flaches Maximum, was auf die Existenz einer Verbindung, die beim Schmelzen leicht zerfällt, hinweist. Das Dystektikum liegt bei 25° und entspricht einem Gehalt an PCl_5 von ungefähr 22%, während die Verbindung $PCl_5 . 5\ Br_2$ 20·6% Phosphorpentachlorid enthält. Es sei bemerkt, dass der Verbindung $PCl_5 . 6\ Br_2$ 17·8% PCl_5 zukommen und der Verbindung $PCl_5 . 4\ Br_2$ 24·6% PCl_5. Die von uns aufgefundene Schmelzkurve erlaubt die Zusammensetzung des Komplexes mit einer Genauigkeit von 1% bis 2% zu ermitteln. Es kann also die Existenz eines kristallisierten Dekabromids $PCl_5 . 5\ Br_2$, einer individuellen chemischen Verbindung, welche in bezug auf Bromlösungen als Solvat erscheint, als bewiesen angesehen werden.

Verbindungen von ähnlichem Typus sind von Biltz in seinen ausführlichen und höchst interessanten Untersuchungen über chemi-

sche Verwandtschaft beschrieben worden. Mit Hilfe der thermischen Analyse hat Biltz die Existenz von Polybromiden $PBr_5 \cdot 2\,Br_2$ und $PBr_5 \cdot 6\,Br_2$ festgelegt. Er untersuchte auch einige Systeme mit verschiedenen Haloiden: $\frac{CCl_4}{Br}$ und $\frac{SnCl_4}{Br}$[1]). Aber die Verbindung PCl_5 mit Brom ist anscheinend bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Um die Existenz des Dekabromids unabhängig vom solvatisierenden Lösungsmittel zu bestätigen, benutzten wir ein indifferentes Lö-

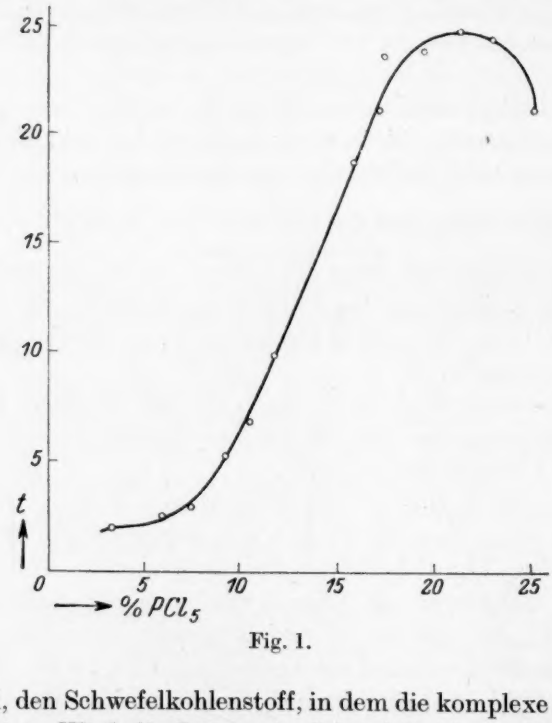


Fig. 1.

sungsmittel, den Schwefelkohlenstoff, in dem die komplexe Verbindung gut löslich ist. Wird die Lösung in Schwefelkohlenstoff im Vakuum eingedampft und dann mit Eiswasser gekühlt, so scheidet sich aus ihr die komplexe Verbindung im kristallinischen Zustande aus. Indem wir die Mutterlauge entfernten und den Rest des Schwefelkohlenstoffs durch Verdampfen im Vakuum unter Kühlung verjagten, erhielten wir trockene rotbraune Kristalle des Komplexes.

[1]) Wilhelm Biltz und Karl Jeep, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre XXXVIII. Über das Verhalten einiger Halogenide zu Halogen. II. Mitteilung. Z. anorgan. u. allgem. Chem. **162**, 32. 1927.

Bei Zimmertemperatur schmelzen die Kristalle, wahrscheinlich unter teilweiser Zersetzung, aber durch Kühlen werden sie wieder zum Erstarren gebracht. Werden aber die aus Bromlösung ausgeschiedenen Kristalle des Dekabromids zusammen mit der Mutterlauge in einem zugeschmolzenen Probierglas aufbewahrt, so weisen sie bei 14° bis 15° auch nach Monaten keine Spur von Zersetzung auf.

Die Untersuchung des Dekabromids ist noch nicht beendet. Die von uns erhaltenen Resultate teilen wir hier inzwischen nur im Zusammenhang mit den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit. Wir können hier deshalb in bezug auf die Struktur des Perbromids nur eine vorläufige Annahme machen und ihm die Formel $P(ClBr_2)_5$ zuschreiben.

In konzentrierten Lösungen in Brom bildet die komplexe Verbindung wahrscheinlich polymere Moleküle.

Zusammenfassung.

Auf Grund der thermischen Analyse ist die Existenz einer Verbindung $PCl_5 . 5\ Br_2$ festgestellt worden. Dieselbe Verbindung wurde in Form von rotbraunen Kristallen aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff ausgeschieden. Das Dekabromid schmilzt bei 25° unter Zersetzung. In Gegenwart der Mutterlauge lässt es sich bei 15°, ohne dass Kennzeichen von Zersetzung bemerkbar werden, aufbewahren.

Es wird vorläufig angenommen, dass die komplexe Verbindung eine Struktur besitzt, die durch die Formel $P(ClBr_2)_5$ zum Ausdruck gebracht werden kann.

Kiew, Ukrainische Akademie der Wissenschaften. 1928.

Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers.

Eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit

von K. Bennewitz und A. Delijannis.

Von

A. Frumkin und A. Obrutschewa.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 9. 28.)

Die Angaben von Bennewitz und Delijannis über die Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve wurden nachgeprüft, konnten aber nicht bestätigt werden.

K. Bennewitz und A. Delijannis[1]) haben vor kurzem einen Versuch gemacht, die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers stromlos aufzunehmen. Die Grenzflächenspannung *Hg*-Lösung wurde dabei nach dem Vorgange von Kučera[2]) durch Wägung einer bestimmten Zahl von *Hg*-Tropfen ermittelt, die Potentialdifferenz *Hg*/Lösung aber nicht wie gewöhnlich durch Polarisation, sondern nur durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Lösung variiert. Die Lösung enthielt variable Mengen $Hg_2(NO_3)_2$, etwas HNO_3 und KNO_3 (zum Zwecke der Leitfähigkeitsvergrösserung). Die Messungen führten zu dem Ergebnis, dass das Maximum der Elektrokapillarkurve bei einem ε_H gleich 0·475 liegt, während das Maximum der mit einem Kapillarelektrometer in KNO_3-Lösungen aufgenommenen Kurven bekanntlich ε_H-Werten entspricht, die je nach der Konzentration des KNO_3 zwischen $\varepsilon_H = -0{\cdot}24$ und $\varepsilon_H = -0{\cdot}28$ liegen (gegen eine Normalkalomelelektrode gemessen −0·52 bis −0·56 Volt)[3]). Bennewitz und Delijannis erklären diese Diskrepanz durch das Auftreten von ζ-Potentialen, die die Angaben des Kapillarelektrometers entstellen sollen, wobei allerdings unverständlich bleibt, weshalb diese Potentiale bei der von ihnen gewählten Versuchsanordnung ausbleiben. Auf die Zusammensetzung der Lösung sollte es dabei jedenfalls nicht ankommen, wenigstens solange, als man zum Vergleich Messungen heranzieht, die mit nur KNO_3, eine nach Bennewitz und Delijannis kapillarinaktive Substanz, enthaltenden Lösungen ausgeführt worden sind. Im übrigen wollen wir hier nicht auf die Frage von der Bedeutung

[1]) K. Bennewitz und A. Delijannis, Z. physikal. Chem. **125**, 147. 1927. [2]) Kučera, Ann. Phys. (4), **11**, 529 u. 698. 1903. [3]) Gouy, Ann. chim. phys. (7), **29**, 175. 1903.

der mittels eines Kapillarelektrometers bestimmten Lage des Maximums eingehen, um so mehr, als diese Frage von dem einen von uns an anderer Stelle eingehend erörtert wurde[1]); wir wollen nur versuchen zu zeigen, dass den Resultaten von BENNEWITZ und DELIJANNIS die Bedeutung, welche ihnen von diesen Autoren zugeschrieben wird, nicht zukommt. Es handelt sich dabei um folgenden Umstand, den BENNEWITZ und DELIJANNIS scheinbar nicht berücksichtigt haben. Vergleicht man die Potentiale von ruhendem und tropfendem Quecksilber in einer Lösung, in der die Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen beträchtlich ist, so findet man diese nahezu gleich. Ganz andere Resultate bekommt man aber in dem Falle einer sehr geringen *Hg*-Ionenkonzentration, auf den es hier gerade ankommt. Wir erhielten z. B. folgende Daten (die experimentelle Anordnung ist weiter unten angegeben) für das Potential von tropfendem Quecksilber[2]) in einer 0·1 norm. KNO_3-Lösung, in der das Potential von ruhendem *Hg* + 0·254 Volt gleich war; die Potentialwerte beziehen sich auf eine Normalkalomelelektrode.

$\varepsilon_{(Hg_2Cl_2)}$	Tropfgeschwindigkeit
— 0·016	10 Tropfen in 25 Sekunden
— 0.021	10 „ „ 20 „
— 0·043	10 „ „ 12 „

Es ist zweifelhaft, ob man einen einfachen Zusammenhang zwischen dem Potential von ruhendem und dem von tropfendem *Hg* aufstellen kann, denn es müssen hier mehrere Faktoren, wie z. B. die Geschwindigkeit der Diffusion des gelösten *Hg*-Salzes und die Geschwindigkeit der Oxydation des *Hg* durch den Luftsauerstoff, mitspielen.

Nun haben BENNEWITZ und DELIJANNIS die Oberflächenspannung des tropfenden Quecksilbers mit dem Potential vom ruhenden *Hg*, welches sich in derselben Lösung befand, verglichen, was nach den angeführten Daten zu ganz falschen Resultaten führen muss. Wir haben die Versuche von BENNEWITZ und DELIJANNIS wiederholt,

[1]) FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **7**. 1928.

[2]) In Wirklichkeit hat tropfendes Quecksilber selbstverständlich überhaupt kein konstantes Potential, da die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Lösung während der Ausbildung eines Tropfens sich bekanntlich ständig ändert (vgl. z. B. PASCHEN, WIED. Ann. Phys. **41**, 801. 1890). Die Schwingungsdauer des Elektrometers war aber gross im Vergleiche mit der Dauer der Ausbildung eines Tropfens, so dass das Elektrometer einen nahezu konstanten Ausschlag zeigte.

haben aber das tropfende Quecksilber mit dem ruhenden leitend verbunden, so dass eine Potentialdifferenz zwischen diesen nicht auftreten konnte. Das Potential des Quecksilbers wurde während des Tropfens unmittelbar mittels eines Binantenelektrometers mit Fernrohr und Skala bestimmt, als Vergleichselektrode kam eine Normalkalomelelektrode zur Verwendung. Im übrigen war unsere Versuchsanordnung der Anordnung von BENNEWITZ und DELIJANNIS genau nachgebildet, so dass wir von ihrer Beschreibung absehen können. BENNEWITZ und DELIJANNIS stellten ihre Lösungen durch Verdünnung einer $Hg_2(NO_3)_2$ enthaltenden Lösung her, bemerken aber, dass die Hg-Ionenkonzentration nicht tief genug heruntergedrückt werden konnte, wenn die Verdünnung in besonders sorgfältig gereinigten Gefässen ausgeführt wurde. Wir gingen in unseren Versuchen von einer 0·1 norm. KNO_3-Lösung aus, die durch Auflösen von reinstem, mehrfach unkristallisierten KNO_3 in doppelt destilliertem Wasser hergestellt wurden. In dieser Lösung hatte Quecksilber ein Potential von etwa 0·25 Volt; um die Hg-Ionenkonzentration in der Lösung zu vergrössern, setzten wir dieser kleine Mengen einer angesäuerten $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung hinzu; durch Zugabe kleiner Mengen einer KOH-Lösung konnte man dagegen die Hg-Ionenkonzentration weiter herunterdrücken. Die Potentiale des Hg in den Lösungen, die keine merklichen Mengen Hg-Salz enthielten, waren nicht ganz konstant, veränderten sich aber während der Zeit, die für die Bestimmung des Tropfengewichts notwendig war, doch nicht merklich. Wir haben diese Versuche mit verschiedenen Kapillarspitzen mehrmals und stets mit dem gleichen Resultat wiederholt, so dass wir uns hier auf die Wiedergabe einer Versuchsreihe beschränken können. Die in der Tabelle angeführten Gewichte von 10 Tropfen sind Mittelwerte aus je fünf Einzelbestimmungen, Tropfgeschwindigkeit 30 Tropfen pro Minute. Die unter „Zusammensetzung der Lösung" angeführten Daten geben nur an, wie die Lösung hergestellt wurde, nicht aber die reelle Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$- und OH'-Ionen, da die Einflüsse von Luftsauerstoff und Kohlensäure nicht ausgeschaltet wurden.

Wie aus der Tabelle und aus Fig. 1 ersichtlich ist, steigt das Tropfengewicht in dem ganzen Intervall bei fallender Hg-Ionenkonzentration gleichmässig an und von einem Maximum ist nichts zu merken. Neben den Tropfengewichten sind auf Fig. 1 noch die mittels eines Kapillarelektrometers nach LIPPMANN-GOUY bestimmten Werte der Oberflächenspannung des Hg in einer 0·1 norm. KNO_3-Lösung auf-

Zusammensetzung der Lösung							$\varepsilon_{(Hg_2Cl_2)}$	Gewicht von 10 Tropfen
0·1	norm.	KNO_3	+	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	norm.	$Hg_2(NO_3)_2$	0·382	0·1370
0·1	„	„	+	$6 \cdot 10^{-5}$	„	„	0·367	0·1396
0·1	„	„	+	$8 \cdot 10^{-6}$	„	„	0·333	0·1435
0·1	„	„	+	$3 \cdot 10^{-6}$	„	„	0·297	0·1471
0·1	„	„					0·250	0·1503
0·1	„	„	+	$6 \cdot 10^{-6}$	„	KOH	0·202	0·1545
0·1	„	„	+	$2 \cdot 10^{-5}$	„	„	0·089	0·1666
0·1	„	„	+	10^{-4}	„	„	0·018	0·1720
0·1	„	„	+	$4 \cdot 10^{-4}$	„	„	− 0·020	0·1764
0·1	„	„	+	$4 \cdot 10^{-3}$	„	„	− 0·072	0·1801

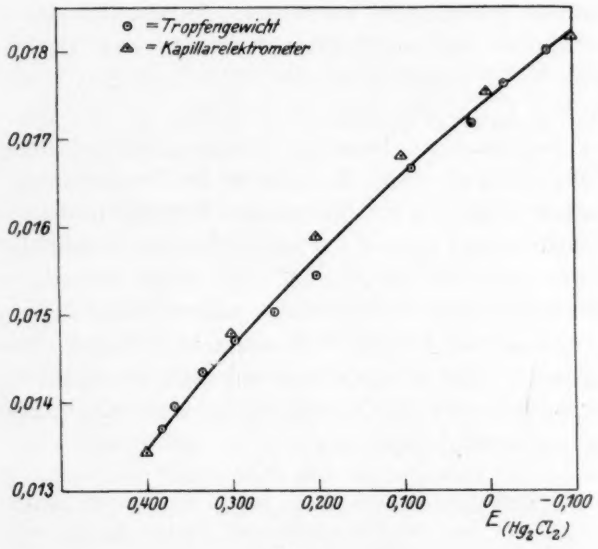


Fig. 1.

gezeichnet; beide Kurven wurden dabei durch geeignete Wahl des Massstabes der Oberflächenspannungen im Punkte $\varepsilon_{(Hg_2Cl_2)} = 0{\cdot}4$ zum Zusammenfallen gebracht. Wie ersichtlich, fallen unter diesen Bedingungen auch die übrigen Punkte nahezu auf eine Kurve; es scheint also für den Verlauf der Elektrokapillarkurve vollkommen belanglos zu sein, ob man die *Hg*-Ionenkonzentration durch chemische Mittel oder durch Polarisation variiert, ein Schluss, der übrigens schon von NERNST[1]) gezogen wurde.

[1]) NERNST, Z. Elektrochem. **4**, 29. 1897.

Wir haben uns noch überzeugt, dass während des Tropfens im äusseren Stromkreise der Strom immer vom ruhenden zum tropfenden Quecksilber floss; eine Umkehr des Stromes wurde in diesem Intervall nie beobachtet. Die Stärke des Stromes nahm bei fallendem $\varepsilon_{(Hg_2Cl_2)}$ ab, wie es auch von der Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen verlangt wird. — Schliesslich haben wir auch eine Anzahl von Messungen nach der Methode von BENNEWITZ und DELIJANNIS ausgeführt, d. h. ohne eine leitende Verbindung zwischen ruhendem und tropfendem Quecksilber herzustellen, die beobachteten Tropfengewichte aber nicht mit dem Potential des ruhenden, sondern mit dem des tropfenden Quecksilbers verglichen. Letzteres wurde, wie oben angegeben, unmittelbar am Elektrometer abgelesen. Die Kurven, die wir auf diese Weise erhielten, zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve der Fig. 1, die Streuung der einzelnen Punkte war aber sehr gross, und die einzelnen Messungen zeigten beträchtliche Schwankungen. Es scheint als ob die Ausbildung der Tropfen, wenn sie nicht bei konstantem Potential erfolgt, grossen Störungen ausgesetzt ist.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die Tropfmethode, wenn man nur dafür sorgt, dass die Tropfen wirklich das Potential annehmen, welches ihnen zugeschrieben wird, im untersuchten Falle zu keinen von den Angaben des Kapillarelektrometers merklich abweichenden Resultaten führt. Eine Veranlassung, die Existenz eines Nullpunktes der Ladungsdichte der *Hg*-Oberfläche bei $\varepsilon_H = 0{\cdot}47$[1]) anzunehmen, besteht hiermit nicht.

---

[1]) Über die Bedeutung, welche diesem nach verschiedenen Methoden begründeten Nullpunkte von BILLITER-BENNEWITZ nach unserer Meinung zukommt, vgl. den zitierten Aufsatz von FRUMKIN.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.
August 1928.

Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3$—KBr in Benzol.

Von

W. A. Plotnikow und Sophie Jakubson.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 28.)

Das System $AlBr_3$—KBr in Benzol weist bedeutende elektrische Leitfähigkeit auf. Die elektrische Leitfähigkeit wächst mit steigender KBr-Konzentration und nimmt ab mit wachsendem Gehalt $AlBr_3$ und C_6H_6. Kryoskopische Untersuchungen zeigten, daß $AlBr_3$ und KBr in Benzol polymere Komplexe bilden. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode metallisches Aluminium aus; an der Anode entsteht Brom, welches mit der Lösung in Gegenwirkung tritt, komplizierte Bromierungsprodukte bildend. Die Zersetzungsspannung ist 1·9 Volt. Die elektrolytische Dissoziation des einfachsten Komplexes kann man durch folgendes Schema ausdrücken. $[Al.KBr]Br_3 \rightleftarrows [Al.KBr]^{+++} + 3\,Br^-$.

1. Die Untersuchungsmethode.

Benzol „zur Analyse", von Kahlbaum, wurde über Natrium getrocknet und fraktioniert. Das Kaliumbromid, ein ebenfalls Kahlbaumsches Präparat „zur Analyse", wurde behufs Entfernung von Feuchtigkeit geglüht und im Exsikkator über Phosphorpentaoxyd aufbewahrt. Das Messgefäss war mit gut angeschliffenem Pfropfen versehen und es kamen Elektroden aus nichtplatiniertem Platin in Gebrauch. Anfangs wurde das Aluminiumbromid eingewogen, dann Benzol hinzugegeben und in die so erhaltene Lösung allmählich Kaliumbromid eingetragen.

Die Messungen wurden nach der üblichen Methode, mit Brücke und Telephon, ausgeführt. Die Messtemperatur war 25° C.

2. Die Messergebnisse.

In der Tabelle 1 sind die Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit angeführt. In der Kolumne 1 der Tabelle ist die Anzahl Mole Benzol auf 1 Mol $AlBr_3$ gegeben und in der Kolumne 2 die Anzahl Mole KBr, ebenfalls auf 1 Mol $AlBr_3$ bezogen. Die Versuche dieser Tabelle wurden so gruppiert, dass jede Gruppe einer ungefähr gleichen Molenzahl Benzol, auf 1 Mol $AlBr_3$ gerechnet, entsprach und die so zusammengestellten Ergebnisse in der Fig. 1 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1.

Mol C_6H_6 / Mol $AlBr_3$	Mol KBr / Mol $AlBr_3$	$K \cdot 10^4$	Mol C_6H_6 / Mol $AlBr_3$	Mol KBr / Mol $AlBr_3$	$K \cdot 10^4$
3·27	0·10	9·3	6·46	0·09	1·2
3·51	0·22	32·2	6·46	0·29	20·1
3·51	0·30	52·1	6·46	0·47	39·1
4·23	0·03	0·007	6·59	0·08	0·05
4·23	0·11	4·12	6·59	0·20	8·58
4·23	0·22	25·4	6·59	0·24	13·1
4·23	0·38	61·0	6·59	0·39	33·5
4·48	0·12	6·25			

Tabelle 2.

Mol $AlBr_3$ / Mol C_6H_6	Mol KBr / Mol C_6H_6	$K \cdot 10^4$	Mol $AlBr_3$ / Mol C_6H_6	Mol KBr / Mol C_6H_6	$K \cdot 10^4$
0·24	0·007	0·007	0·154	0·057	20·1
0·24	0·026	4·12	0·154	0·073	39·1
0·24	0·064	25·4	0·151	0·011	0·5
0·24	0·091	61·0	0·151	0·030	8·58
0·22	0·028	6·25	0·151	0·037	13·1
0·154	0·014	1·2	0·151	0·061	33·5

Längs der Ordinatenachse ist die spezielle Leitfähigkeit aufgetragen und auf der Abszissenachse die Anzahl Mole KBr, die 1 Mol $AlBr_3$ zukommen. Für eine und dieselbe Kurve ändert sich die Molenzahl für das Benzol nur wenig und für jede Kurve kann der Mittelwert dieser Zahlen, zum Zweck der ungefähren Charakteristik des Kurvenganges, als konstant angesehen werden. Beim Übergang aber von einer Kurve zur anderen ändert sich diese Zahl sehr bedeutend.

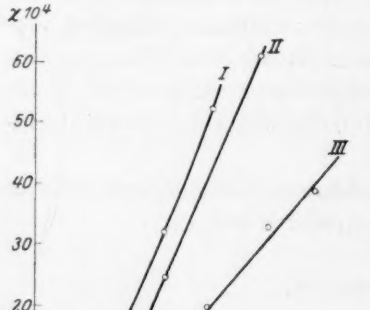


Fig. 1.

Ein Vergleich der Kurven ergibt die Wirkung des Lösungsmittels: die spezifische elektrische Leitfähigkeit nimmt ab mit zunehmendem Benzolgehalt, d. h. mit steigender Verdünnung der Lösung.

In der Fig. 2 ist auf der Ordinatenachse ebenfalls die spezifische Leitfähigkeit aufgetragen, auf der Ab-

szissenachse aber — die Molenzahl KBr auf 1 Mol C_6H_6. Für jede Kurve kann die Molenzahl $AlBr_3$ für ungefähr konstant angenommen werden. Beim Übergang aber von der oberen Kurve zu der unteren,

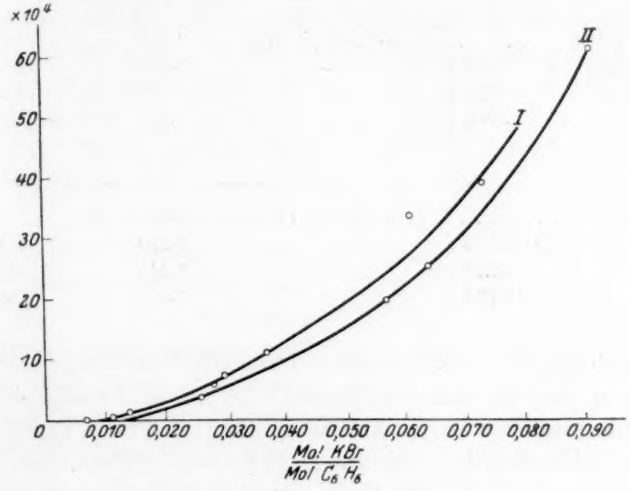


Fig. 2.

steigt die Molenzahl $AlBr_3$ auf 1 Mol KBr bezogen, auf das einundeinhalbfache. Ein Vergleich der Kurven ergibt somit, dass mit steigendem Gehalt an $AlBr_3$ die elektrische Leitfähigkeit abnimmt und es ergibt sich, dass das $AlBr_3$ die Leitfähigkeit in derselben Richtung beeinflusst wie das Benzol.

3. Kryoskopische Untersuchungen.

In der Tabelle 2 sind die Resultate kryoskopischer Untersuchung angeführt. Die in unserem Laboratorium früher ausgeführten kryoskopischen Untersuchungen ergaben, dass das Molekulargewicht von Aluminiumbromid in Benzol der doppelten Formel Al_2Br_6 nahekommt: für Lösungen, die von 0·5 % bis 5·5 % Aluminiumbromid enthielten, wurde im Mittel M 515 gefunden, während aus der Formel Al_2Br_6 533·7 berechnet wird. Hieraus kann geschlossen werden, dass in einer Benzollösung der grösste Teil der Aluminiumbromidmoleküle zu Doppelmolekülen Al_2Br_6 assoziiert ist und dass nur ein bedeutend kleinerer Teil in Form einfacher Moleküle $AlBr_3$ verbleibt. Wird nur zu einer Lösung von Aluminiumbromid Kaliumbromid hinzugefügt, so nimmt

Tabelle 3.

		Δ°	Abnahme von Δ°
	I.		
1. 2·055 g $AlBr_3$	+ 11·75 g C_6H_6	1·982	—
2. hinzugefügt KBr 0·0289 g	—	1·942	0·040
3. „ 0·0880 g	—	1·792	0·190
4. „ 0·2302 g	—	1·310	0·672
	II.		
1. 2·45 g $AlBr_3$	+ 11·30 g C_6H_6	2·409	—
2. hinzugefügt KBr 0·0749 g	—	2·240	0·169
3. „ 0·1548 g	—	1·945	0·464
4. „ 0·3319 g	—	1·285	1·124

die Gefriertemperatur nicht weiter ab und strebt dabei sogar grösseren Werten zu, oder in anderen Worten, die durch Aluminiumbromidmoleküle bedingte Gefrierpunktserniedrigung wird beim Einführen von Kaliumbromidmolekülen kleiner. Daraus folgt erstens, dass die Kaliumbromidmoleküle selbständig in der Lösung nicht existieren, indem sie mit dem Aluminiumbromid eine komplexe Verbindung bilden, und zweitens, dass durch das Hinzugeben von Kaliumbromid die Aluminiumbromidmoleküle eine noch weitere Polymerisation erleiden. Beispielsweise wollen wir den ersten und letzten Versuch der Serie I (Tabelle 2) vergleichen: durch Hinzugeben von KBr verkleinert sich die Gefrierpunktserniedrigung fast um das einundeinhalbfache, was auf die Umwandlung von doppelten Aluminiumbromidmolekülen in dreifach assoziierte Moleküle hinweist. In der zweiten Serie beträgt die Gefrierpunktserniedrigung im letzten Versuch die Hälfte der entsprechenden Grösse im ersten Versuch und dies ergibt, dass Al_2Br_6-Moleküle sich in vierfach assoziierte Moleküle umgewandelt haben. Diese Polymerisation ist mit einer Komplexbildung verbunden, wie es durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht wird:

$$2Al_2Br_6 + nKBr = (AlBr_3)_4\,(KBr)_n.$$

4. Elektrolyse und Zersetzungsspannung.

Der Elektrolyse wurden Lösungen unterworfen, die 33 bis 35 % $AlBr_3$ und 3 bis 5 % KBr enthielten; die Spannung war 12 Volt. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode Aluminium aus, in Form

einer mikrokristallinen schwammartigen Masse, oder in Form von Dendriten.

Auf der Aluminiumanode ist schon im ersten Augenblick ein braun-violetter Niederschalg bemerkbar, der in Form von Nadeln in der Richtung zur Kathode wächst. Im Laufe der Elektrolyse nimmt die Stromstärke rasch zu: von 4 bis 7 Milliamp. zu Beginn des Versuchs erreicht sie schon nach 25 bis 30 Minuten 80 bis 100 Milliamp. und die Lösung bräunt sich zufolge fortschreitender Ausscheidung von Anodenprodukten. Nach beendeter Elektrolyse sah die Aluminiumanode stets etwas angegriffen aus. Der Anodenniederschlag wurde gesammelt und der Reihe nach mit Benzol, Lauge und Salzsäure gewaschen. Nach dem Trocknen erschien die ursprünglich braun-violette Substanz von gelber Farbe. Mit Hilfe der BEILSTEINschen Reaktion wurde die Anwesenheit von Halogen nachgewiesen. Beim Erhitzen auf einem Platinblech wird die Substanz anfangs verkohlt und verbrennt, Aluminiumoxyd hinterlassend. — Beim Erwärmen in einem Kapillarröhrchen erscheint die Substanz sogar bei 330° unverändert, bei weiterem Erhitzen desselben Kapillarröhrchens in der Flamme eines Spiritusbrenners zersetzt sich die Substanz unter Verkohlung, ohne dabei zu schmelzen. Wir nehmen an, dass bei der Elektrolyse sich primär an der Anode Brom ausscheidet, welches dann Benzol bromiert. Die entstehenden Bromierungsprodukte bilden komplizierte Verbindungen, welche sehr wahrscheinlich Aluminium enthalten.

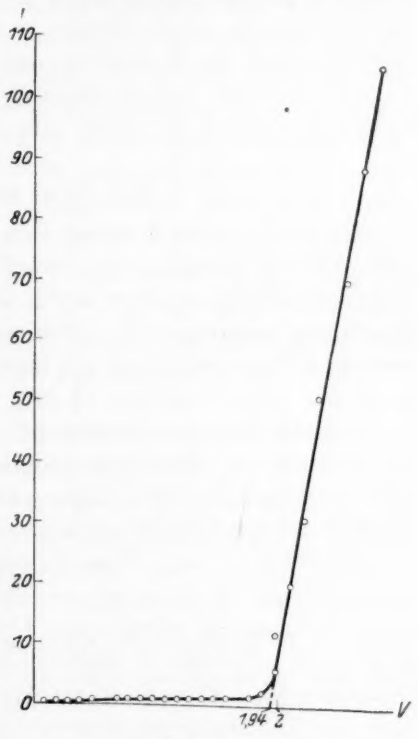


Fig. 3.

Messungen der Zersetzungsspannung ergaben in einem Versuch 1·90 Volt, in einem anderen 1·94 Volt, im Mittel 1·92 Volt (Fig. 3).

Nach der Formel von THOMSON $E = \frac{U}{23}$ ist die Zersetzungsspannung $E = 1{\cdot}78$ Volt (die Bildungswärme des $AlBr_3$ beträgt 123 cal).

Die Diskrepanz zwischen dem gefundenen und berechneten Resultat kann der Ungenauigkeit der THOMSONschen Formel selbst zugeschrieben werden, die ja die Änderung des Potentials mit der Temperatur nicht berücksichtigt; auch müssen wir den Umstand in Betracht ziehen, dass die Grösse U bei genauerer Rechnung noch die Bildungswärme des Komplexes und die Lösungswärme enthalten sollte.

Die von uns aufgefundene Grösse spricht somit zugunsten der Annahme, dass an der Anode sich primär Brom ausscheidet.

5. Die Natur des Elektrolyts.

Schon die zeimlich bedeutende Löslichkeit von KBr in Lösungen von $AlBr_3$ in Benzol weist darauf hin, dass in den Benzollösungen Komplexbildung zwischen $AlBr_3$ und KBr statthat. Kryoskopische Ergebnisse bestätigen diese Schlussfolgerung und verweisen auf bedeutende Polymerisation des Komplexes, dessen Zusammensetzung durch die Formel $(AlBr_3)_n\,(KBr)_m$ ausgedrückt werden kann.

Die Koeffiziente m und n ändern sich mit der Konzentration und der Temperatur. Eien Benzollösung von $AlBr_3$ besitzt nur äusserst geringe Leitfähigkeit, eine Lösung des Komplexes aber leitet den Strom gut und bei der Elektrolyse wird aus ihr an der Kathode Aluminium ausgeschieden. Unsere Versuche ergeben somit einen experimentellen Beweis für die Annahme von in Lösung sich bildender leitender Komplexe; bekanntlich werden die Erklärungen des anomalen Kurvenganges der molekularen elektrischen Leitfähigkeit auf hypothetische Existenz solcher Komplexe zurückgeführt. So z. B. wurde diese Hypothese zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen von $AlBr_3$ in C_2H_5Br aus, denen bei der Elektrolyse metallisches Aluminium ausgeschieden wird, vorgeschlagen[1]). Aber für dieses System ist es nicht gelungen, eine komplexe Verbindung zu individualisieren. Für Lösungen im geschmolzenen $AlBr_3$ hat W. A. ISBEKOW[2]) an Hand kryoskopischer Messungen und der thermischen Analyse den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und der Bildung polymerer Komplexe bewiesen. Als individuelle chemische Verbindung

[1]) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**, 466. 1902. [2]) W. A. ISBEKOW, Z. anorgan. Chem. **71**, 328. 1911. **84**, 24. 1913. Z. anorgan. u. allgem. Chem. **143**, 80. 1925.

wurde das komplexe Salz $AlBr_3.KBr$ von WEBER noch im Jahre 1857 erhalten; KENDALL, CRITTENDEN, MILLER[1]) haben durch thermische Analyse die Existenz dieser komplexen Verbindung bestätigt und noch auf einen einer Verbindung $KBr.2AlBr_3$ entsprechenden Punkt hingewiesen. ISBEKOW[2]) untersuchte die Überführung von Ionen für Lösungen von KBr in geschmolzenem $AlBr_3$ und fand, dass KBr zu der Kathode übergeht, obwohl sich an der Elektrode Aluminium ausscheidet. Die Überführungszahl für das Kaliumion wurde grösser als eins erhalten, was ebenfalls auf die Bildung eines polymeren Komplexes hinweist. In seinen ausführlichen und interessanten Untersuchungen hat BILTZ[3]) den homöopolaren Charakter des Aluminiumbromids nachgewiesen. Das geschmolzene reine $AlBr_3$, wie auch seine Lösungen in C_6H_6, CS_2, $C_2H_4Br_2$ und anderen Lösungsmitteln, können praktisch als Nichtleiter angesehen werden, aber die Untersuchungen von S. I. JAKUBSON[4]) haben gezeigt, dass diese homöopolare Verbindung infolge der Bildung des Komplexes $AlBr_3.H_2S$ in ein heteropolares System übergeht, welches den Strom sogar in Benzollösungen leitet, und, dass die molekulare Leitfähigkeit des Komplexes mit steigender Polymerisation wächst.

Gemäss der Meinung von W. A. PLOTNIKOW lässt sich die Struktur der verschiedenen erhaltenen komplexen Verbindungen von Aluminiumbromid mit organischen Substanzen am besten durch Koordinationsformeln mit komplexem Aluminiumkation ausdrücken. Für die Verbindung mit Äther z. B. wie folgt[5]):

$$[AlBr_2(C_2H_5)_2O]^+ + Br^-.$$

Wenn man die Assoziation unbeachtet lässt, so kann die einfache komplexe Verbindung in unserem Fall durch eine solche Formel ausgedrückt werden: $[AlKBr]Br_3$.

Die elektrolytische Dissoziation des einfachen Komplexes vollzieht sich gemäss der Gleichung

$$[AlKBr]Br_3 \rightleftarrows [AlKBr\,Br_2]^+ + Br^- \rightarrow [AlKBr]^{+++} + 3\,Br^-.$$

Diese Formel zeigt, dass erstens zur Kathode Kaliumbromidmoleküle übergeführt werden, dass zweitens die homöopolare Verbindung $AlBr_3$ durch Komplexbildung in eine heteropolares System

[1]) KENDALL, CRITTENDEN und MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 4. 1923. [2]) ISBEKOW, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 87. 1926. [3]) BILTZ, Z. anorgan. Chem. **121**, 257. 1922. [4]) S. J. JAKUBSON, Z. physikal. Chem. **118**, 31. 1925. [5]) W. A. PLOTNIKOW, Z. anorgan. Chem. **56**, 53. 1907.

umgewandelt wurde und drittens, dass an der Kathode sich ein komplexes Kation entlädt und sich dabei unter Aluminiumausscheidung zersetzt gemäss der Gleichung

$$[AlKBr]^{+++} + 3\Theta = Al + KBr.$$

Unsere Formel müssen wir als eine schematische und vorläufige ansehen, da durch sie die Wirkung des Lösungsmittels nicht zum Ausdruck kommt. Bei der Elektrolyse des Systems $AlBr_3 - KBr$ in Nitrobenzol hat M. A. BENDEZKI[1]) an der Kathode Kalium ausgeschieden, und zwar scheidet sich das Metall in Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz, bei einer Spannung, die ungefähr der THOMSONschen Formel entspricht, aus. Wir sehen, dass ein und dasselbe Salzsystem in einem Lösungsmittel Aluminium ergibt, in einem anderen Kalium. Das Verhalten von $AlBr_3$ gegenüber Benzol unterscheidet sich von dem zu Nitrobenzol nur dadurch, dass Benzol mit $AlBr_3$ keine kristallisierende Komplexe bildet, während Nitrobenzol es tut.

Wir wollen die Wirkung des Lösungsmittels noch durch ein Beispiel illustrieren: die Lösung von $AlBr_3$ in C_2H_6Br vermag nicht KBr aufzulösen, der grösste Unterschied im Verhalten von C_6H_6 und C_2H_5Br gegenüber $AlBr_3$ besteht darin, dass in C_2H_5Br $AlBr_3$ den Strom leitet, nicht aber in C_6H_6.

Anscheinend stellt sich in Systemen aus drei Komponenten komplizierte elektrochemische Korrespondenz ein. Deshalb verschieben wir die Behandlung der Frage über die Struktur des Elektrolyts, bis die bereits begonnenen Untersuchungen von Systemen aus drei Komponenten, welche die Haloidsalze von Aluminium, organische Lösungsmittel und Salze verschiedener Metalle enthalten, beendet sind.

Zusammenfassung.

1. Das System $AlBr_3 - KBr$ in Benzol weist bedeutende elektrische Leitfähigkeit auf. Für eine Lösung, die 41·5 % $AlBr_3$ und 7 % KBr enthält, ist $K = 61 \cdot 10^{-4}$. Die elektrische Leitfähigkeit wächst mit steigender KBr-Konzentration und nimmt ab mit wachsendem Gehalt an $AlBr_3$ und C_6H_6.

2. Kryoskopische Untersuchungen zeigten, dass durch Hinzugeben von KBr zu einer Lösung von $AlBr_3$ in Benzol die Gefriertemperatur erhöht wird. Dies weist darauf hin, dass $AlBr_3$ und KBr in Benzol polymere Komplexe bilden.

[1]) M. A. BENDEZKI, noch nicht veröffentlichte Versuche.

3. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode metallisches Aluminium aus; an der Anode entsteht Brom, welches mit der Lösung in Gegenwirkung tritt, komplizierte Bromierungsprodukte bildend.

4. Die Zersetzungsspannung ist 1·9 Volt.

5. Elektrochemische Untersuchungen weisen auf die Bildung eines komplexen Kations, das aus einem Aluminiumatom und Kaliumbromidmolekülen besteht, hin. Die Zusammensetzung des einfachsten Komplexes kann durch die Koordinationsformel $[Al.KBr]Br_3$ zum Ausdruck gebracht werden.

6. Die elektrolytische Dissoziation des einfachsten Komplexes kann man durch folgendes Schema ausdrücken.

$$[Al.KBr]Br_3 \rightleftarrows [Al.KBr]^{+++} + 3Br^-.$$

Kiew, 1927/28.

Elektrolyse durch ein Kristalldiaphragma.

Von

W. A. Plotnikow, Mark Rabinowitsch und P. B. Zywotinski.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 28.)

Die moderne Elektrochemie umfasst neben den Elektrolyten in Lösung und den geschmolzenen Salzen noch das Gebiet der festen Elektrolyte. Im Laufe des letzten Dezeniums wurden die festen Elektrolyte des öfteren untersucht[1]). Besonders aber haben die einwandfreien und schönen Arbeiten von G. Tubandt und seinen Mitarbeitern[2]) dazu beigetragen, die Elektrizitätsleitung in kristallisierten Salzen der exakten Forschung zu erschliessen.

Unter den elektrochemischen Eigenschaften der festen Elektrolyte fällt die grosse Beweglichkeit der Ionen auf, besonders aber der eigentümliche Charakter des Stromtransports. Die überwiegende Mehrzahl der bis jetzt untersuchten Kristalle leitet unipolar, d. h. nur die eine der zwei die leitenden Kristalle aufbauenden Ionenarten (die Kationen bzw. Anionen) ist befähigt, sich am Stromtransport zu beteiligen, während die entgegengesetzten Ionen praktisch ungestört an ihren Gitterpunkten sitzen bleiben.

Das Phänomen der unipolaren Leitung ist sehr beachtenswert und es schien uns von Interesse, es unter neuen Verhältnissen zu studieren; dabei leitete uns folgender Gedankengang.

Bekanntlich ist es in der präparativen Elektrochemie ein verbreitetes Verfahren, Anoden bzw. Kathodenprodukte getrennt zu sammeln.

---

[1]) Siehe z. B. die Übersicht von v. Hevesy, Handbuch der Physik von Geiger und Scheel. Bd. XIII, S. 263. 1928.

Auch im hiesigen Laboratorium wurden diesbezügliche Fragen experimentell behandelt, z. B. die elektrische Leitfähigkeit des festen Hydrats der *o*-Phosphorsäure. M. Rabinowitsch, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **129**, 60. 1923 und Protokolle des 2. Kongresses der Association Russischer Physiker. Kiew 1921. Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Metallsalzhydrate. S. Jakubson und M. Rabinowitsch, Z. physikal. Chem. **116**, 359. 1925. Die elektrische Leitfähigkeit des festen Silberbromids im Gleich- und Wechselstrom hat W. A. Plotnikow schon vor Jahren mit mehreren Schülern in Behandlung genommen, siehe z. B. P. Fischer, Protokolle des 2. Kongress der Association Russischer Physiker. Kiew 1921.

[2]) Literaturverzeichnis z. B. in der Übersicht von v. Hevesy, loc. cit.

in dem die beiden Reaktionsräume getrennt werden, ohne dabei den Stromkontakt zu unterbrechen. Gewöhnlich wird für diese Zwecke ein poröses Diaphragma aus nichtleitendem Material (z. B. Ton, Porzellan, Zement usw.) benutzt, dessen Poren einerseits den Stromdurchgang zwischen den Elektrolyten im Kathoden und Anodenraum ermöglichen und andererseits die mechanische Durchmischung bzw. die gegenseitige Diffusion der getrennten Flüssigkeiten hindern. Die mechanische Trennung gelingt dabei natürlich nur bis zu einem gewissen Grad.

Nun kamen wir auf den Gedanken, einen festen Elektrolyten als Diaphragma zu untersuchen. Eine solche Scheidewand würde in bezug auf Ionen im Elektrolyten, die mit ihren beweglichen Ionen identisch sind, durchlässig erscheinen und, porenlos im üblichen Sinn, mechanische Durchmischung und Diffusion vollkommen unmöglich machen.

Elektrolyse durch ein Kristalldiaphragma sollte somit das Verhalten eines festen Leiters zweiter Art als Zwischenelektrolyt, welcher zwei Elektrodenflüssigkeiten verbindet, ergeben.

Für unseren Zweck erwies es sich geeignet, die Elektrodenprozesse bei der Elektrolyse einer Silbernitratlösung mit Platinelektroden und dazwischen geschaltetem Diaphragma aus Haloidsilber zu verfolgen. Ein solches Diaphragma kann sich am Stromtransport nur als Kationenleiter beteiligen und wird folglich bei der Elektrolyse eine dem durchgeschickten Strom äquivalente Zahl Silberionen durchlassen; an der Kathode muss sich dabei das Stromäquivalent an Silber ausscheiden und an der Anode sich eine äquivalente Menge Salpetersäure bilden.

Im folgenden sollen unsere diesbezüglichen Versuche beschrieben werden.

Vorversuche.

Anfangs waren wir bemüht, unser Diaphragma in Form einer möglichst dünnen Schicht festen Chlorsilbers zu erhalten. Das Chlorsilber wurde bei rotem Licht aus einer Lösung reinen Silbernitrats in Leitfähigkeitswasser mit reiner Salzsäure gefällt, unter Vermeidung jeglicher Berührung mit organischen Substanzen filtriert, gewaschen und auf einer elektrischen Heizplatte bei 110° getrocknet. Das so erhaltene Präparat war durchsichtig und sah hornartig aus. Das Diaphragma versuchten wir dadurch zu gewinnen, dass wir ein wenig Chlorsilber auf den durchlochten Boden eines Goochtiegels brachten und es (mit dem Tiegel) im elektrischen Ofen bis zum Schmelzen erhitzten. Nach

dem Abkühlen erschienen die Bodenöffnungen des Tiegels durch erstarrtes Chlorsilber gesperrt. Der Goochtiegel wurde in einem zweiten einfachen Porzellantiegel so angebracht, dass der Innen- und Aussenraum des Tiegels, mit Silbernitratlösung und Platinelektroden versehen, zwei durch das feste Chlorsilber verbundene Elektrodenräume ergaben. Bei 250 Volt Klemmenspannung ging bei solchen Versuchsbedingungen ein Strom von nur 2—5 Milliampere durch. Anfangs verläuft die Elektrolyse normal, aber nach einiger Zeit, gewöhnlich weniger als 1 Stunde, beginnt die Stromstärke zu steigen. Dann lässt sich ein Wackeln des Stromzeigers wahrnehmen, unmittelbar am Diaphragma fängt es an zu funkeln und plötzlich erscheint das Diaphragma an irgendeiner Stelle durch einen Funken durchbrochen. Kontrollversuche haben gezeigt, dass die Kristallmasse nicht an den Tiegelwänden klebt; durch starkes Vakuum lässt sich unmittelbar an diesen etwas Flüssigkeit durchsaugen. Wahrscheinlich haben die unvollkommene Unporosität und das grosse Spannungsgefälle an den beobachteten Erscheinungen des Stromanstiegs und Funkendurchbruchs schuld.

Quantitative Versuche.

Nach vielen Versuchen gelang es uns schliesslich, eine Versuchsanordnung aufzufinden, welche die Durchführung der Elektrolyse mit einem Kristalldiaphragma erfolgreich machte. Wir verminderten das Spannungsgefälle, indem wir das Chlorsilber zum grössten Teil durch das sehr gut leitende α-Jodsilber ersetzten, und gestalteten das Diaphragma so, dass es mit Gefässwänden nicht in Berührung kam. — Festes Jodsilber ist spröde und im Guss etwas porös und es erwies sich zweckmässig, dem Jodsilber etwa 10% Chlorsilber beizumischen — eine solche Masse ist im Guss unporös und besitzt genügende mechanische Festigkeit. Das Jodsilber und Chlorsilber müssen, wie es schon die bekannten Arbeiten von TUBANDT zeigten, mit peinlichster Sorgfalt dargestellt werden. Das Jodsilber stellten wir ganz ähnlich wie das Chlorsilber her, mit dem Unterschied, dass an Stelle der Salzsäure reinste Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1·7 benutzt wurde. Unserem Diaphragma wurde die Form eines kleinen Hufeisens gegeben. Zu diesem Zweck wurde die geschmolzene Masse in eine geschmiedene silberne Form gegossen und dort langsam zum Erstarren gebracht. In der Fig. 1 ist das Diaphragma in natürlicher Grösse abgebildet; die Dicke des Diaphragmas betrug etwa 5 mm.

Die Versuchsanordnung ist aus der Fig. 2 ersichtlich.

1 ist Platintiegel und dient als Kathode, 2 ist ein Porzellantiegel mit eingehängter Platinanode und dient als Anodenraum, die beiden Tiegel sind mit Elektrolytlösung gefüllt und durch das, auf einem dünnen Glashaken hängendes, beiderseitig in die Lösung tauchendes,

Fig. 1.

Diaphragma 3 verbunden. 4 ist ein elektrisches Öfchen von Zylinderform, das das Diaphragma umgibt, 5 ein Thermometer, das die Luft im Öfchen misst. An die Elektroden ist ein Voltmeter 6 mit Stromschalter 7 angeschlossen, welches die Klemmenspannung zu kontrollieren erlaubt. Im Stromkreis befinden sich ein Silbercoulometer 8, ein Milliampermeter 9 und ein Rheostat 10.

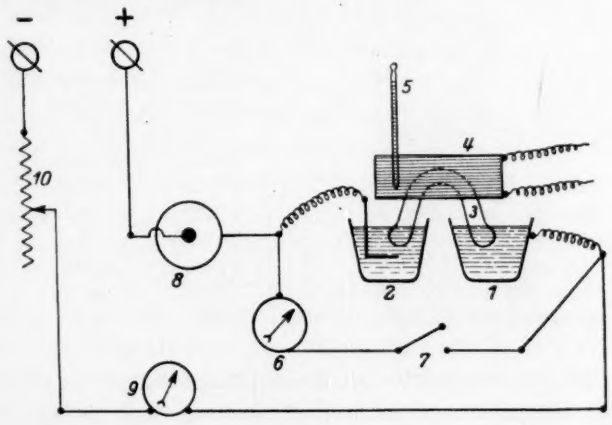


Fig. 2.

Das während der Elektrolyse im Coulometer bzw. im Kathodentiegel ausgeschiedene Silber wurde gewogen, die anodisch gebildete Salpetersäure titriert (mit dezinormaler Natronlauge) und ebenfalls wurde in den meisten Versuchen der Silbernitratgehalt der Elektrodenflüssigkeiten titrimetrisch nach VOLLHARD verfolgt.

Um auch den Verlauf der Elektrolyse in Anwesenheit von grösseren Mengen Salpetersäure in der Anodenflüssigkeit zu erkennen, wurde in einigen Versuchen zu der Anodenflüssigkeit vor der Elektrolyse Salpetersäure hinzugegeben. Die Menge anodisch entstandener Säure wurde analytisch bestimmt.

In der Tabelle 1 führen wir drei Elektrolyseversuche an.

Tabelle 1.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Klemmenspannung (Volt)	160	160	160
Stromstärke (Milliamp.)	30	30	28
Temperatur der Luft im Ofen in Grad	160	160	160
Im Coulometer ausgeschiedenes Silber in g	0·4677	0·6155	0·4907
An der Kathode ausgeschiedenes Silber in g	0·4674	0·6152	0·4900
Kathodenlösung, Volumen in cm^3	20	—	20
Enthielt vor der Elektrolyse:			
$AgNO_3$ in g	0·8646	nicht bestimmt	0·8646
Enthielt nach der Elektrolyse:			
$AgNO_3$ in g	0·8610	nicht bestimmt	0·8568
HNO_3 in g	keine Spur	keine Spur	keine Spur
Anodenlösung, Volumen in cm^3	20	—	30
Enthielt vor der Elektrolyse:			
$AgNO_3$ in g	1·7292	nicht bestimmt	2·8977
HNO_3 in g	abwesend	3·3440	9·9525
Enthielt nach der Elektrolyse:			
$AgNO_3$ in g	0·9850	nicht bestimmt	2·1224
HNO_3 in g	0·2725	3·7023	10·2351
Anodische Abnahme an $AgNO_3$	0·7442	—	0·7753
Entspricht ausgewandertem Silber	0·4726	—	0·4923
Anodische Zunahme an HNO_3	0·2725	0·3583	0·2826
Kathodische Stromausbeute an Silber in Proz.	99·93	99·95	99·86
Anodische Stromausbeute an HNO_3 in Proz.	99·89	99·83	99·09

Die Elektrolyse durch das Kristalldiaphragma ergab uns somit an der Anode Salpetersäure in fast theoretischer Menge, ohne dass dabei eine Spur Säure an der Kathode nachweisbar wäre, auch dann, wenn die Anodenlösung noch vor der Elektrolyse Salpetersäure in grosser Konzentration enthielt. Dies beweist, dass bei unseren Versuchsverhältnissen Diffusion ausgeschlossen ist und dass der Strom durch das Diaphragma nur durch Silberionen übermittelt wird. Innerhalb der Versuchsfehler wird dies auch durch die Änderung des Silbernitratgehalts der Elektrodenflüssigkeiten bestätigt.

Nun wollen wir hierzu noch auf folgende Nebenerscheinungen bei der Elektrolyse aufmerksam machen.

Stets ist auf der Anodenseite des Diaphragma ein frischer Halogensilberanlauf, der je nach Dauer der Elektrolyse mehr oder weniger fortgeschritten ist, zu bemerken. Das Fortschreiten des Halogensilberanlaufes hat nur einseitig stattgefunden.

Andererseits findet im Innern des Diaphragma, falls es photochemisch oder aus anderem Grunde so angegriffen ist, dass in ihm festes Silber dispergiert erscheint, eine Bewegung entgegengesetzter Richtung von Silberteilchen statt. Diese Bewegung ist gewiss derselben anscheinend ebenfalls kathaphoretischen Natur, wie in den interessanten Versuchen von TUBANDT an Photohaloiden[1]).

Das anodisch aus dem Diaphragma austretende Silber wird nach der Elektrolyse unter der Anodenflüssigkeit in Form eines schwarzen Pulvers aufgefunden. Wir haben es in einer Reihe von Versuchen gewogen.

In der Tabelle 2 bringen wir einige Versuche mit angegriffenem Diaphragma.

Die hier angeführten Versuche bestätigen die Schlüsse, die wir oben aus Versuchen mit unangegriffenem Diaphragma gezogen haben. Bei den Versuchen der Tabelle 2 sind aber noch die verhältnismässig grossen vom Strom zur Anode getriebenen Silbermengen zu beachten; in den meisten Versuchen war das Gewicht des anodischen Silbers ungefähr gleich der Hälfte des im Coulometer ausgeschiedenen Silbers. Durch wiederholtes Elektrolysieren lässt sich ein angegriffenes Diaphragma, ganz so wie die Photohaloide bei G. TUBANDT[2]) vollkommen entsilbern. So z. B. war die Entsilberung des Diaphragmas im Versuch 4, wie es die kleine Menge anodisch ausgeschiedenen Silbers zeigt, vollendet. Dasselbe Diaphragma wurde nachher für die Versuche der Tabelle 1 benutzt und ergab bei der Elektrolyse kein Silber an der Anode.

Des weiteren wollen wir die Zustandseigendchaften des an der Anode aus dem Diaphragma austretenden Silbers hervorheben: wird das feine schwarze Pulver getrocknet und erhitzt, so tritt plötzlich eine Glüherscheinung auf und das Pulver wird silbergrau.

---

[1]) G. TUBANDT und S. EGGERT, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **117**, 48. 1921.
[2]) G. TUBANDT, loc. cit.

Tabelle 2.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Klemmenspannung (Volt)	110	160	160	160
Stromstärke (Milliamp.)	15	20	24	30
Temperatur der Luft im Ofen in Grad	150	150	160	160
Im Coulometer ausgeschiedenes Silber in g	0·2288	0·4022	0·3864	0·8488
An der Kathode ausgeschiedenes Silber in g	0·2264	0·4010	0·3852	0·8480
An der Anode ausgeschiedenes Silber in g	0·1144	0·1982	0·1780	0·1032
Kathodenlösung, Volumen in cm^3	—	20	20	20
Enthielt vor der Elektrolyse:				
$AgNO_3$ in g	nicht bestimmt	0·8646	0·8646	0·8646
Enthielt nach der Elektrolyse:				
$AgNO_3$ in g	nicht bestimmt	0·8610	0·8592	0·8585
HNO_3 in g	keine Spur	keine Spur	keine Spur	keine Spur
Anodenlösung, Volumen in cm^3	—	30	20	20
Enthielt vor der Elektrolyse:				
$AgNO_3$ in g.	nicht bestimmt	2·5938	1·7292	1·7292
HNO_3 in g	abwesend	abwesend	abwesend	abwesend
Enthielt nach der Elektrolyse:				
$AgNO_3$ in g.	nicht bestimmt	1·9579	1·1129	0·3930
HNO_3 in g	0·1314	0·2327	0·2240	0·4948
Anodische Abnahme an $AgNO_3$	nicht bestimmt	0·6359	0·6163	1·3362
Entspricht ausgewandertem Silber	—	0·4038	0·3914	0·8485
Anodische Zunahme an HNO_3 .	0·1314	0·2327	0·2240	0·4948
Kathodische Stromausbeute an Silber in Prozent	99·0	99·8	99·5	99·9
Anodische Stromausbeute an HNO_3 in Prozent	99·3	99·2	99·4	99·9

Das hier beschriebene verglimmende Silber ist jenen Präparaten ähnlich, an denen L. Wöhler und M. Rabinowitsch[1]) die Glüherscheinung am Silber studierten, und erinnert sehr an das verglimmende Silber vom grössten Dispersionsgrad, über das v. Bogdandy, J. Böhm und M. Polanyi[2]) berichteten.

Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten[3]) ist das Phänomen

[1]) L. Wöhler und M. Rabinowitsch, Kolloid-Ztschr. **39**, 111. 1926. Vgl. auch J. Böhm, Kolloid-Ztschr. **42**, 276. 1927. [2]) v. Bogdandy, J. Böhm und M. Polanyi, Z. Physik **40**, 211. 1926. [3]) L. Wöhler, Kolloid-Ztschr. **39**, 97. 1926, vgl. auch M. Rabinowitsch, Kolloid-Ztschr. **44**, 84. 1928.

der Glüherscheinung auch hier gewiss der grossen spezifischen Oberfläche bzw. der äusserst kleinen Korngrösse des anodischen, schwarzen Silberpulvers zuzuschreiben.

Am Schluss wollen wir nochmals hervorheben, dass, wie es unsere Versuche gezeigt haben, bei der Elektrolyse einer Silbernitratlösung durch ein Kristalldiaphragma aus Silberhalogeniden sich Salpetersäure von beliebiger Konzentration in guter Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz bildet, ohne dass dabei auch nur eine Spur Säure in den Kathodenraum herüber diffundiert.

Ein Kristalldiaphragma ist also befähigt, die Elektrodenprodukte vollkommen voneinander zu trennen.

Zusammenfassung.

1. Es ist die Elektrolyse von Silbernitratlösung durch ein Diaphragma aus festem Jodsilber mit beigemengtem Chlorsilber durchgeführt worden. Die Elektrolyse ergibt an der Kathode Silber und an der Anode Salpetersäure in guter Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz, unabhängig von der Konzentration der Säure in der Anodenlösung und ohne dass dabei auch nur eine Spur Säure in den Kathodenraum herüber diffundiert.

2. In einem Diaphragma, das photochemisch oder aus anderem Grunde so angegriffen ist, dass in ihm Silber dispergiert erscheint, werden Silberteilchen zur Anode getrieben. Das an der Anode sich ausscheidende Silber ist von grossem Dispersionsgrad und sieht schwarz aus. Beim Erhitzen findet eine Glüherscheinung statt, wobei das Präparat silbernes Aussehen bekommt.

Kiew, Polytechnisches Institut, Laboratorium für physikal. Chemie.

Der thermische Ozonzerfall bei kleinen Drucken.

Von

E. H. Riesenfeld und H. J. Schumacher.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 28.)

Der thermische Ozonzerfall wird bei Drucken zwischen 6 mm *Hg* und 60 mm *Hg* untersucht und es wird gefunden, dass derselbe nahezu rein monomolekular erfolgt. Der bei hohen Ozonkonzentrationen überwiegende bimolekulare Zerfall macht sich im untersuchten Gebiet nur als Korrektionsglied bemerkbar. Die monomolekulare Zerfallsgeschwindigkeit ist von der Gefässdimension beinahe unabhängig, daher ist die untersuchte Reaktion keine reine Wandreaktion. Ferner erweist sie sich als innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von dem Druck der zugesetzten Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Kohlensäure).

Es waren im wesentlichen zwei Gründe, die uns veranlassten, den Ozonzerfall bei kleinen Drucken zu untersuchen. Riesenfeld und Bohnholtzer[1]) hatten gefunden, dass sich der Ozonzerfall als eine Superposition einer monomolekularen und einer bimolekularen Reaktion darstellen lässt. Die monomolekulare Reaktion überwiegt bei kleinen Ozonkonzentrationen, die bimolekulare bei grossen. Diese Untersuchung bezog sich auf Gase von Atmosphärendruck. Es sollte nun festgestellt werden, ob auch bei kleinem Gesamtdruck dasselbe gilt. Ist dies der Fall, so sollte durch Variation des Verhältnisses von Volum zur Oberfläche im Reaktionsraum festzustellen versucht werden, ob die monomolekulare Reaktion eine Wand- oder eine homogene Gasreaktion ist.

Ferner hatten Riesenfeld und Bohnholtzer in dem von ihnen untersuchten Gebiet gefunden, dass die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion vom Sauerstoffdruck unabhängig ist. Dieser Befund stand im Widerspruch zu den Ergebnissen von Jahn[2]), Wulf und Tolman[3]), Perman und Greaves[4]), Griffith und Mac Keown[5]), welche behaupteten, dass der bimolekulare Ozonzerfall durch die Anwesenheit von Sauerstoff gehemmt wird. Zur Entscheidung dieser Frage war es erforderlich, den Sauerstoffpartialdruck über ein grosses

[1]) Riesenfeld u. Bohnholtzer, Z. physikal. Chem. **130**, 241. 1927. [2]) Jahn, Z. anorgan. Chem. **48**, 260. 1906. [3]) Wulf und Tolman, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1202. 1927. [4]) Perman und Greaves, Proc. Royal Soc., London A **80**, 353. 1908. [5]) Griffith und Mac Keown, J. Chem. Soc. London **127**, 2086. 1925.

Druckintervall hinweg zu variieren, und dies wurde dadurch möglich, dass im Anschluss an die früheren bei Atmosphärendruck angestellten Versuche nunmehr solche bei kleineren Drucken gemacht wurden.

Anordnung und Durchführung der Versuche.

Die für diese Untersuchung erforderliche Apparatur unterschied sich von der früher verwandten und soll daher im folgenden beschrieben werden:

Da der Ozonzerfall bekanntlich durch die geringsten Mengen von Staubteilchen oder organischen Substanzen stark katalytisch beschleunigt wird, so musste man beim Bau der Apparatur vor allem darauf sehen, die Anwesenheit solcher Katalysatoren so weit wie irgend möglich auszuschliessen. Die Anwendung von gefetteten Hähnen und Schliffen war daher von vornherein ausgeschlossen.

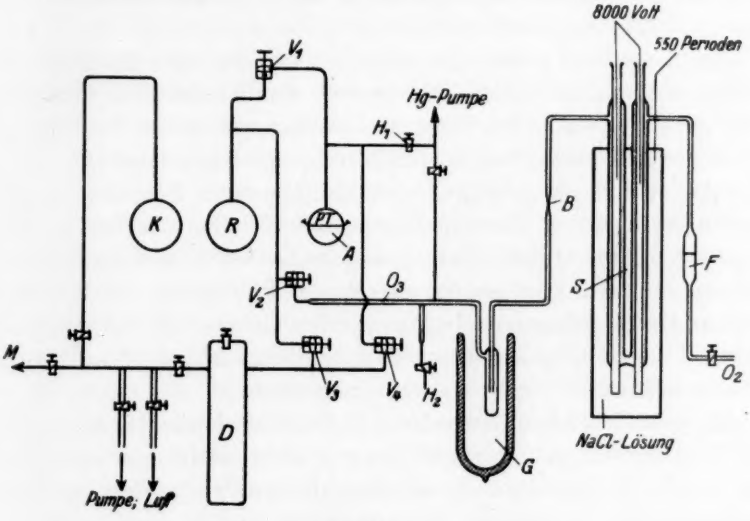


Fig. 1.

Als Reaktionsgefäss diente eine Glaskugel R mit kapillarem Ansatz von 300 cm³ Inhalt. Dieselbe war durch das Messingmembranventil V_1 mit dem Analysengefäss A, durch ein Membranventil V_2 mit der präparativen Apparatur, und durch ein Membranventil V_3 mit dem Differentialmanometer D verbunden. Das Analysengefäss A war eine Glaskugel von 200 cm³ Inhalt, in die ein Platindraht PT

eingeschmolzen war. Derselbe konnte elektrisch erwärmt werden. Das Analysengefäss A stand andererseits durch den Glashahn H_1 mit der Hochvakuumpumpe und durch das Messingventil V_4 mit dem Differentialmanometer D in Verbindung. Das Differentialmanometer hatte eine Länge von etwa 30 cm und war mit konzentrierter Schwefelsäure als Manometerflüssigkeit gefüllt. Der Stand des Schwefelsäuremeniscus wurde an einer Spiegelglasskala abgelesen. Vom Differentialmanometer D führten Glasrohre mit Glashähnen zum Quecksilbermanometer M, an welchem der absolute Druck abgelesen wurde, zum Kompensationsgefäss K, zur Hochvakuumpumpe und in die Atmosphäre hinaus. Das Kompensationsgefäss K hatte annähernd den gleichen Inhalt wie das Reaktionsgefäss. K, R und A befanden sich in einem gemeinsamen Wasserthermostaten, der elektrisch geheizt und gerührt wurde. In den Versuchen mit Zusatzgasen wurde an die Ozonleitung ein T-Stück mit Hahn H_2 angeblasen, durch welches dieselben in die Apparatur gegeben werden konnten.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 30%iger Kalilauge hergestellt, vom mitgeführten Wasserstoff durch erhitzten Palladiumasbest gereinigt und über Chlorcalcium, konzentrierter Schwefelsäure und schliesslich über Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet. Der so gereinigte Sauerstoff gelangte durch das Glasfilter F in den aus zwei Röhren bestehenden Siemens-Ozonisator S. Das hierbei gebildete 5%ige Ozon-Sauerstoffgemisch wurde im Gefäss G mit flüssiger Luft kondensiert. War eine genügende Menge Flüssigkeit vorhanden, so wurde an der Abschmelzstelle B gegen den Ozonisator abgeschmolzen. Das Ozon-Sauerstoffgemisch wurde dann durch Abpumpen des Sauerstoffs in bekannter Weise an Ozon angereichert.

Argon und Stickstoff wurden aus Stahlflaschen entnommen. Die Gase wurden erst mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und dann durch ein Porzellanrohr geleitet, das mit glühenden, vorher im Sauerstoffstrom oxydierten Kupferspiralen gefüllt war. Hierdurch sollten die Öldämpfe, die sich stets in den in Stahlflaschen komprimierten Gasen vorfinden, verbrannt werden. Hierauf wurden die Gase durch eine Spirale geleitet, die durch flüssige Luft gekühlt war. In dieser verblieben die Gase mindestens 24 Stunden vor ihrer Verwendung, so dass sich die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlensäure vollständig kondensierten.

Die Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure im Kippschen Apparat entwickelt, mit Wasser, Permanganatlösung und konzen-

trierter Schwefelsäure gewaschen und dann ebenfalls durch das mit Kupferoxyd und durch ausgeglühte Kupferspiralen beschickte Porzellanrohr geleitet. Das so gereinigte Gas wurde in einem mit Äther-Kohlensäure gekühlten Gefäss kondensiert und später die mittlere Fraktion des Kondensates zum Versuche verwandt.

Nachdem das Reaktionsgefäss mit der Hochvakuumpumpe evakuiert war, und sich im Thermostaten die Versuchstemperatur eingestellt hatte, wurde das Kompensationsgefäss bis zum gewünschten Drucke mit Luft gefüllt. Nun wurde durch das Ventil V_2 die erforderliche Ozonmenge langsam in das Reaktionsgefäss hineindestilliert. Bei den Versuchen mit Zusatzgasen wurden schliesslich noch diese durch H_2 in die Versuchsapparatur hineingegeben. Hatte sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt, so wurde V_3 geöffnet und der Reaktionsverlauf durch Ablesung im Differentialmanometer verfolgt. Der Enddruck wurde bisweilen in der Weise bestimmt, dass das Reaktionsgefäss 15 bis 20 Stunden auf 100° erwärmt und nach Abkühlung auf die Reaktionstemperatur der Druck abgelesen wurde. In anderen Fällen wurde durch Öffnen von V_1 die Verbindung zwischen R und dem vorher evakuierten Gefäss A hergestellt. Hierbei verteilte sich das Versuchsgas zwischen R und A. Dann wurde V_1 wieder geschlossen und das Ozon in A durch Erhitzen des Platindrahts PT zerstört. Der hierbei entstehende Druckanstieg wurde, nachdem sich die Reaktionstemperatur wieder hergestellt hatte, durch Öffnen von V_4 am Differentialmanometer abgelesen. Da der Inhalt von R und A bekannt war, lässt sich aus dem Druckanstieg die Menge des am Schluss des Versuchs noch unzersetzten Ozons berechnen. Die durch das Wandern des Schwefelsäuremeniscus bei fortschreitender Reaktion erforderliche Druckkorrektion[1]) wurde nicht berücksichtigt, da dieselbe bei dem kleinen bei unseren Versuchen herrschenden Gesamtdruck neben den anderen Versuchsfehlern verschwand.

Das reine Ozonsauerstoffgemisch.

Die Versuche wurden bei 85° und 95° ausgeführt. Von den zahlreichen Versuchen wurden für die Auswertung nur diejenigen verwandt, bei denen der Gang der Konstante zeigte, dass keinerlei katalytische Verunreinigungen in das Gasgemisch gekommen waren. Bei den hier nicht berücksichtigten Versuchen lag entweder die Konstante

[1]) Warburg, Ann. Phys. **9**, 783. 1902. Jahrb. Radioakt. u. Elektr. **6**, 194. 1909.

zu hoch oder es deutete der unregelmässige Gang der Konstante auf die Anwesenheit von Verunreinigungen hin. Bei den nach dieser Ausscheidung als brauchbar angesehenen Versuchen verlief bei kleinen Ozonkonzentrationen der Ozonzerfall nahezu vollständig monomolekular. Bei grösseren Ozonkonzentrationen aber machte sich die bimolekulare Reaktion schon stark bemerkbar. Zur quantitativen Auswertung der erhaltenen Ergebnisse muss man also auch hier die Reaktion in eine monomolekulare und eine bimolekulare zerlegen. Es ist daher:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 c + k_2 c^2$$

$$k_1 = \frac{\frac{dc}{dt}}{c} - k_2 c$$

$$k_1 = k' - k_2 c. \tag{1}$$

Hierin bedeuten c die Konzentration, gemessen in Mol pro Liter, t die Zeit, gemessen in Minuten, k_1 und k_2 die wahren Konstanten der monomolekularen und der bimolekularen Reaktion und k' die nach der integrierten Form für die monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeit:

$$k' = \frac{2{\cdot}303}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2} \tag{2}$$

von Punkt zu Punkt berechnete Zerfallsgeschwindigkeit.

Da der Verlauf der Reaktion nicht weit genug in das Gebiet der bimolekularen Reaktionsgeschwindigkeit hinein verfolgt wurde, um die wahre bimolekulare Konstante k_2 mit einiger Sicherheit ermitteln zu können, so wurde hierfür der Mittelwert eingesetzt, den RIESENFELD und BOHNHOLTZER bei ihren zahlreichen und sorgfältig ausgeführten Messungen erhalten haben. Derselbe betrug im Mittel 6·34 Liter/Mol.Min. bei 99·5°. Hieraus wurde für die Temperaturen, bei welchen unsere Versuche angestellt wurden, die Grösse der Konstante unter Verwendung des von WARBURG[1]) im Gebiete zwischen 100° und 127° für die bimolekulare Reaktion gefundenen Temperaturkoeffizienten von 2·5 für je 10° umgerechnet.

Am Kopfe der folgenden Tabellen ist die Versuchstemperatur T in Celsiusgraden und der Partialdruck der einzelnen Komponenten bei Beginn jedes Versuchs in Millimeter Schwefelsäure angegeben. Der Gesamtdruck ist gleich der Summe des angeführten Partialdruckes.

[1]) WARBURG, Ann. Phys. **9**, 1286. 1902.

Endlich ist die zur Berechnung von k_1 verwendete Konstante k_2 verzeichnet. Die Tabellen enthalten in der ersten Spalte die Zeit t in Minuten, in der zweiten den zu dieser Zeit herrschenden Ozondruck p in Millimeter Schwefelsäure, in der dritten die Ozonkonzentration c in Mol/Liter, in der vierten die nach Formel (2) berechnete Reaktionsgeschwindigkeit k' und in der letzten die nach Formel (1) ermittelte Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion.

Versuch 5.

$T = 94{\cdot}5°$. $p_{O_3} = 90{\cdot}0$ mm. $p_{O_2} = 73{\cdot}1$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	90·0	61·1	4·53	2·70
41	74·8	49·0	3·74	2·27
111	57·2	33·8	3·74	2·72
248	33·8	26·4	3·22	2·33
313	27·4	17·9	2·99	2·44
465	20·8	8·03	2·76	2·51
1500	0·8			

Mittel: 2·50

Versuch 7.

$T = 85{\cdot}0°$. $p_{O_3} = 70{\cdot}0$ mm. $p_{O_2} = 39{\cdot}2$ mm. $k_2 = 1{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	70·0	50·8	1·87	1·23
54	63·2	44·9	1·67	1·10
139	54·8	39·8	1·81	1·31
194	49·6	35·7	1·70	1·25
262	44·2	31·2	1·54	1·15
352	37·6	25·6	1·52	1·20
502	29·6			

Mittel: 1·21

Versuch 11.

$T = 94{\cdot}5°$. $p_{O_3} = 67{\cdot}4$ mm. $p_{O_2} = 17{\cdot}5$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	67·4	48·4	3·62	2·18
16	63·6	45·1	3·13	1·78
48·5	57·6	39·6	3·30	2·11
96·5	49·2	29·4	3·01	2·13
258	30·2	20·0	3·00	2·40
338	23·8	16·0	2·58	2·10
421	19·2	11·6	3·27	2·91
565	12·0			

Mittel: 2·25

Versuch 13.

$T = 95{\cdot}0°$. $p_{O_3} = 49{\cdot}6$ mm. $p_{O_2} = 298$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	49·6			
		34·7	4·05	3·01
23	45·2	31·7	3·38	2·43
49	41·4	28·5	4·03	3·17
81	36·4	25·0	3·56	2·81
119	31·8	21·8	3·38	2·72
161	27·6	18·4	3·50	2·94
218	22·6	13·0	2·88	2·49
289·5	18·4	12·0	2·94	2·58
375·5	14·4	7·1	3·07	2·85
620	6·8	3·9	2·30	2·18
858	4·0			
			Mittel:	2·72

Versuch 25.

$T = 95{\cdot}0°$. $p_{O_3} = 103$ mm. $p_{O_2} = 6827$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	103			
		73·0	4·56	2·34
20	94·2	67·0	4·30	2·29
40·5	86·4	56·6	4·01	2·30
110·5	65·2	44·5	3·59	2·26
154	55·4	37·7	3·75	2·62
203	46·0	30·8	3·72	2·79
263	37·0	24·8	3·61	2·86
316	30·0	19·4	3·94	(3·36)
394	22·4	11·2	2·91	2·59
754	7·8			
			Mittel:	2·48

Rechnet man mit einem Temperaturkoeffizienten von 2·0 für 10°, wie es sich aus diesen Versuchen ergibt, alle Konstanten auf 90° und 95° um, so erhält man die folgenden Werte:

Versuch Nr.	k_1 für 90°	k_1 für 95°
5	$1{\cdot}92 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}63 \cdot 10^{-3}$
7	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}42 \cdot 10^{-3}$
11	$1{\cdot}73 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}36 \cdot 10^{-3}$
13	$2{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$
25	$1{\cdot}88 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}48 \cdot 10^{-3}$
Mittel:	$1{\cdot}88 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}52 \cdot 10^{-3}$

Die letzte der mitgeteilten Versuchsreihen enthält Sauerstoff in sehr grossem Überschuss. Trotzdem ist die Zerfallsgeschwindigkeit k_1

die gleiche geblieben. Wäre die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion dem Sauerstoffdruck umgekehrt proportional, so müsste bei dem grossen Sauerstoffpartialdruck dieses Versuchs die Geschwindigkeit nur etwa den hundertsten Teil des gefundenen Wertes betragen. Auch eine starke Sauerstoffabhängigkeit der bimolekularen Reaktion hätte sich deutlich bemerkbar machen müssen. Diese Versuche beweisen daher, dass sowohl die mono- wie die bimolekulare Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons vom Partialdruck des Sauerstoffs unabhängig ist oder wenigstens nicht sehr beträchtlich von ihm beeinflusst wird.

Die Anwesenheit von Fremdgasen.

Bei diesen Versuchen wurde das Reaktionsgefäss zunächst bis zu dem gewünschten Drucke mit Fremdgas gefüllt. Dann erst wurde das Ozon hinzudestilliert. Nur bei den Versuchen mit Kohlensäure wurde zunächst das Ozon in das Reaktionsgefäss bis zum gewünschten Drucke hineindestilliert, und dann erst der erforderliche Partialdruck von Kohlensäure hinzugegeben. Letztere Methode hat den Vorteil, dass man zunächst den Zerfall des reinen Sauerstoffozongemisches messen und dann direkt den Einfluss des zugegebenen Fremdgases auf die gemessene Zerfallsgeschwindigkeit feststellen kann.

Der zu Beginn jeder Versuchsreihe herrschende Gesamtdruck ist bei diesen Versuchen durch die Summe der Drucke von Ozon, Sauerstoff und Fremdgas gegeben, die wieder am Kopfe jeder Tabelle verzeichnet sind. Zur Berechnung der monomolekularen Konstante k_1 musste in einigen Fällen die Konstante der bimolekularen Reaktion

Versuch 15. Beimischung Argon. $T = 94{\cdot}5°$. $p_{O_3} = 85{\cdot}2$ mm. $p_{O_2} = 22{\cdot}0$ mm. $p_{Ar} = 292{\cdot}0$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	85·2			
		59·3	3·92	2·14
29	76·0			
		51·1	3·94	2·40
87	61·4			
		41·5	3·49	2·25
137·5	50·6			
		35·1	3·45	2·40
176·5	44·2			
		30·0	3·04	2·14
233	37·2			
		25·3	2·78	2·02
295	31·2			
		21·1	2·97	2·34
357	26·0			
		17·3	2·95	2·43
433	20·8			
		13·3	3·31	2·91
528	15·2			
		6·7	2·69	2·47
1153	2·8			

Mittel: 2·35

Versuch 16. Beimischung Argon. $T = 96{\cdot}5°$. $p_{O_3} = 38{\cdot}0$ mm. $p_{O_2} = 100{\cdot}0$ mm. $p_{Ar} = 275{\cdot}0$ mm. $k_2 = 3{\cdot}79 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	38·0			
21	35·2	27·2	3·82	2·75
45	32·0	24·9	3·80	2·85
139	20·6	19·5	4·12	3·38
189	17·4	14·1	3·38	2·85
241	14·4	11·8	3·64	3·20
304	11·6	9·6	3·43	3·08
476	7·8	7·3	3·00	2·74
			Mittel:	2·98

Versuch 17. Beimischung Stickstoff. $T = 94{\cdot}5°$. $p_{O_3} = 76{\cdot}0$ mm. $p_{O_2} = 54{\cdot}0$ mm. $p_{N_2} = 271{\cdot}0$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$. $k_2' = 4{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	76·0			
18	69·2	54·0	5·2	2·8
38	63·6	49·0	4·3	2·2
63	56·6	45·0	4·6	2·6
99	48·0	39·0	4·6	2·8
136	41·4	33·0	4·0	2·5
234	28·8	26·5	3·6	2·4
297	24·6	19·7	3·5	2·6
352	20·8	16·8	3·0	2·3
452	15·8	13·5	2·8	2·2
			Mittel:	2·5

Versuch 21. Beimischung Stickstoff. $T = 94{\cdot}5°$. $p_{O_3} = 62{\cdot}8$ mm. $P_{O_2} = 72{\cdot}5$ mm. $p_{N_2} = 376{\cdot}0$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$. $k_2' = 4{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	62·8			
35	57·2	44·5	4·6	2·6
58	52·0	40·6	4·1	2·3
90·5	45·4	36·1	4·1	2·5
120	40·6	31·9	3·7	2·2
200	30·2	25·8	3·7	2·5
262	25·0	20·2	3·0	2·1
307	21·8	17·3	3·0	2·2
347	19·4	15·3	2·9	2·2
397	17·0	13·5	2·7	2·1
			Mittel:	2·3

Versuch 23. **Beimischung Kohlensäure.** $T = 95{\cdot}2°$. $p_{O_3} = 27{\cdot}6$ mm. $p_{O_2} = 120{\cdot}0$ mm. $p_{CO_2} = 397{\cdot}0$ mm. $k_2 = 3{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$. $k_2' = 6{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	27·6	19·0	3·48	2·85
45	23·6		CO_2 zugegeben	
	22·6	12·3	3·61	2·9
220	10·2	4·9	3·02	2·7
628	3·0			

Mittel: 2·8

erhöht werden, um zur gleichen monomolekularen Konstante wie bei den oben mitgeteilten Versuchen zu kommen. In diesen Fällen ist am Kopfe der Tabelle neben der den Messungen von RIESENFELD und BOHNHOLTZER entnommenen Konstante k_2 die korrigierte Konstante k_2' angegeben, mit der dieser Versuch berechnet wurde.

Der Zusatz von Argon hat, ebenso wie der von Sauerstoff, keinen oder wenigstens nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Man kommt, wie aus obigen Tabellen ersichtlich, zu den gleichen monomolekularen Konstanten, wenn man die bimolekulare Reaktion mit der gleichen Geschwindigkeit in Rechnung setzt wie bei den reinen Ozonsauerstoffgemischen.

Anders ist es jedoch bei Stickstoff und Kohlensäure. Beide beschleunigen erheblich den bimolekularen Ozonzerfall, und zwar die Kohlensäure stärker als der Stickstoff. Dies zeigt sich darin, dass man die gleichen monomolekularen Konstanten nur dann erhält, wenn man die bimolekulare Reaktion mit grösseren Konstanten in Rechnung setzt. Für die angewandten Stickstoff- und Kohlensäuredrucke muss man für Stickstoff etwa das Anderthalbfache, für Kohlensäure etwa das Doppelte der bimolekularen Konstanten einsetzen. Über die Abhängigkeit der Beschleunigung der bimolekularen Reaktion vom Partialdruck der Zusatzgase geben diese Versuche keinen Aufschluss, da sie in dem Gebiet angestellt sind, in welchem die Reaktion im wesentlichen monomolekular verläuft, so dass die bimolekulare Reaktion nur als Korrektionsglied in die Berechnung eingeht.

Die Änderung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen im Reaktionsgefäss.

Um diesen Einfluss zu studieren, wurden zunächst einige Versuche angestellt, bei denen die Oberfläche durch in das Reaktionsgefäss eingesetzte Glasringe oder Glasscherben vergrössert war. Trotz-

dem unter grösstmöglicher Vorsicht gearbeitet und die zugesetzten Glasstücke mit heisser Chromsäure und destilliertem Wasser aufs sorgfältigste gereinigt wurden, so wurden stets viel zu grosse Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen. Dieselben waren wesentlich grösser, als der Vergrösserung der Oberfläche entsprochen hätte. Hieraus schlossen wir, dass die durch die Bruchstellen und scharfen Kanten der Glasstücke gegebenen Inhomogenitäten oder in Rissen und in der Reinigung unzugänglichen Ecken festgehaltene Verunreinigungen die Ursache für den anormal grossen Ozonzerfall bildeten. In diesen Fällen war es also sicherlich eine Wandreaktion, welche für die Beschleunigung der Gesamtreaktion verantwortlich ist. Damit ist aber noch nicht erwiesen, dass auch der in vollkommen gereinigten, spitzen- und kantenfreien Glasgefässen sich abspielende Ozonzerfall durch eine Wandreaktion hervorgerufen ist.

Versuch 30. 900 cm^3-Kugel.

$T = 94{\cdot}5°$. $p_{O_3} = 54{\cdot}2$ mm. $p_{O_2} = 41{\cdot}8$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	54·2			
		38·8	2·94	1·78
37·5	50·2	35·0	2·60	1·55
84·5	44·4	29·4	3·01	2·13
166	34·8	23·2	2·74	2·04
255	27·6	17·8	2·51	1·98
378	20·4	15·3	2·34	1·94
499	15·4			

Mittel: 1·91

Versuch 32. 213 cm^3-Zylinder.

$T = 94{\cdot}5°$. $p_{O_3} = 90{\cdot}4$ mm. $p_{O_2} = 24{\cdot}6$ mm. $k_2 = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.

t	p	$c \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$
0	90·4			
		65·6	4·12	2·15
11	86·4	62·9	3·27	(1·39)
24	82·8	58·8	4·28	2·52
44	76·0	54·7	3·84	2·20
61	71·2	50·6	4·05	2·53
83·5	65·0	45·6	4·28	2·90
110	58·0	40·7	4·19	2·97
137	51·8	35·9	3·94	2·86
174	44·8	30·2	3·89	2·99
226	36·6	24·1	3·78	3·06
295	28·2	18·1	3·43	2·89
389	20·4	13·4	2·88	2·44
474	15·6	10·2	2·86	2·55
566	12·0			

Mittel: 2·68

Bei den früher beschriebenen Versuchen war eine Kugel von 300 cm^3 Inhalt benutzt worden. Zum Vergleich mit diesen wurde ein Versuch mit einer Kugel von 900 cm^3 Inhalt und ein solcher mit einem Zylinder von 213 cm^3 Inhalt angestellt. Alle verwendeten Gefässe bestanden aus Fischerglas.

In der folgenden Tabelle sind die Masse der verschiedenen Reaktionsgefässe, die Verhältnisse von Volumen zur Oberfläche, und die in diesen Gefässen gemessenen monomolekularen Konstanten, bezogen auf 95°, zusammengestellt.

Volumen cm^3	Oberfläche cm^3	Volumen zu Oberfläche	$k_1 \cdot 10^3$
213	218	0·98	2·00
300	217	1·38	2·52
900	450	2·00	2·81

Die Geschwindigkeitsänderungen sind also erheblich kleiner als man erwarten sollte, wenn man es mit einer reinen Wandreaktion zu tun hätte. Auf der anderen Seite aber zeigt sich doch eine deutliche Zunahme der Konstanten bei einer Vergrösserung der Gefässoberfläche. Dies sieht so aus, als wenn sich zwei monomolekulare Reaktionen superponierten, von denen die eine eine homogene Gasreaktion und die andere eine Wandreaktion ist. Je mehr Sorgfalt man der Reinigung der Glaswand und der Beseitigung von Inhomogenitäten an derselben zuwendet, um so mehr wird die gemessene Geschwindigkeit nur durch diejenige der homogenen Gasreaktion bestimmt. Die Tatsache, dass bei vielen Versuchen, die hier nicht angeführt sind, ohne erkennbare äussere Ursache die monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich um ein Vielfaches gesteigert ist, sehen wir darin, dass bei diesen Versuchen infolge der ungeeigneten Behandlung der Glaswand die Wandreaktion gesteigert worden ist. Bei den angeführten Versuchen hingegen tritt die Wandreaktion gegenüber der homogenen Gasreaktion weitgehend zurück.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Das Hauptergebnis dieser Versuche, dass der monomolekulare wie der bimolekulare Ozonzerfall vom Sauerstoffpartialdruck entweder vollkommen oder wenigstens beinahe unabhängig ist, steht im direkten Widerspruch zu der bisher meist verfochtenen These, dass diese Reaktionsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdruck umgekehrt proportional also

$$\frac{d(O_3)}{dt} = \frac{k(O_3)^2}{O_2}$$

ist. Es muss daher auf die Untersuchungen, in denen diese Ansicht vertreten ist, näher eingegangen werden. Obige Formulierung rührt bekanntlich von JAHN[1]) her, der den Ozonzerfall sowohl nach der statischen als nach der dynamischen Methode gemessen hat. Bei der Berechnung seiner statischen Versuche hat er jedoch, wie jüngst GRIFFITH und MAC KEOWN[2]) zeigen konnten, mit falschen Ozonkonzentrationen gerechnet. Bei der Verwendung der von GRIFFITH angegebenen Werte ändern sich die JAHNschen Konstanten bis zu 100%. Die dynamischen Versuche JAHNS sind experimentell nicht einwandfrei. Das Ozonsauerstoffgemisch enthielt oft Wasserdampf und bei den Versuchen, bei welchen Luft als Verdünnungsmittel zugesetzt wurde, auch Stickstoff, der bekanntlich nicht ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Man kann daher weder die statischen noch die dynamischen Versuche JAHNS als sicheren Beweis für die Sauerstoffabhängigkeit des Ozonzerfalls gelten lassen.

Zur Erklärung der oben gegebenen Reaktionsgleichung nahm JAHN an, dass die Zerfallsgeschwindigkeit von der Zahl der *O*-Atome abhängt, da die Gleichgewichte beständen:

$$O_3 \rightleftarrows O_2 + O$$
$$O + O_3 \rightleftarrows 2\,O_2.$$

Dass diese Deutung nicht richtig sein kann, darauf haben schon WULF und TOLMANN hingewiesen. Wenn man nämlich mittels der bekannten thermischen Daten des Ozons thermodynamisch die Konzentration der *O*-Atome bestimmt und die Zahl der Stösse mit Sauerstoff berechnet, so erhält man eine Zahl, die zehnmal so klein ist wie die Anzahl der in der gleichen Zeit zerfallenen Ozonmoleküle. Mit den JAHNschen Versuchen fallen aber auch gleichzeitig die von WULF und TOLMANN angestellten Berechnungen. Denn die beiden Amerikaner stützen sich in der Hauptsache auf die JAHNschen Arbeiten. Ihre eigenen Versuche sehen sie selbst nicht als eine wesentliche Stütze für die von ihnen aufgestellte Annahme an, denn sie sagen:

„Our own experiments on the effect of the total pressure are not carried out in a satisfactory manner."

---

[1]) JAHN, Z. anorgan. Chem. **48**, 260. 1906. [2]) GRIFFITH und MAC KEOWN, J. Amer. Chem. Soc. **2**, 2722. 1927.

Die Versuche, welche sie über den Einfluss des Partialdrucks des Sauerstoffs ausgeführt haben, sprechen eher für als gegen die Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck, wie die folgende, ihrer Arbeit entnommene Tabelle zeigt. k und k' sind die nach dem bimolekularen Reaktionsverlauf berechneten Geschwindigkeitskonstanten.

Source of oxygen	Reaction time min.	Total Pressure p mm original gas	Total Pressure p' mm oxygen added	$k \cdot 10^{-2}$ cm³/Mol sec. original gas	$k' \cdot 10^{-2}$ cm³/Mol sec. oxygen added
Linde tank . . .	37	296	501	4·05	4·45
Electrolytic. . .	45	289	523	2·23	1·74
Electrolytic. . .	45	289	524	2·59	2·06

Wulf und Tolmann erklären diese Resultate dadurch, dass der zugesetzte Sauerstoff irgendeinen für den Ozonzerfall positiven Katalysator enthält, und so bei höherem Sauerstoffdruck eine grössere Zerfallsgeschwindigkeit vorgetäuscht wird. Gegen die Richtigkeit dieser Deutung spricht, dass es unwahrscheinlich erscheint, dass der zugesetzte Sauerstoff soviel Katalysator enthält, dass die durch die Sauerstoffbeimischung verursachte Reaktionshemmung gerade kompensiert wird, so dass also die Versuche mit viel Sauerstoff dieselbe Zerfallsgeschwindigkeit wie die mit wenig Sauerstoff geben. Ferner haben die Konstanten des zweiten und dritten Versuchs fast den gleichen Wert wie diejenigen der Versuche, die dieselben Autoren in einer früheren Arbeit als richtige Konstanten angegeben haben. Die Versuche von Wulf und Tolmann dürfen also nicht als Stütze für die Annahme, dass der Ozonzerfall durch die Anwesenheit von Sauerstoff gebremst wird, angeführt werden.

Wulf und Tolmann haben den Ozonzerfall bis zu sehr kleinen Konzentrationen herab gemessen und fanden denselben rein bimolekular. Dies scheint auf den ersten Anblick gegen unsere Annahme zu sprechen, dass der Ozonzerfall am besten durch Superposition eines bimolekular und eines monomolekular verlaufenden Zerfalls beschrieben wird. Aber diese Versuche sind, wie Griffith und Mac Keown gezeigt haben, mit einer falschen Ozonkonzentration berechnet. Setzt man die richtigen Konzentrationen ein, so fallen die Konstanten gegen Ende der Reaktion bis zu 50% ab. Ein derartiges Abfallen der Konstanten ist bei einwandfreien Reaktionen weder von uns, noch von irgend-

welchen anderen Autoren beobachtet worden. Diese Versuche müssen also durch irgendeinen bisher unbekannten Umstand entstellt sein.

Bemerkenswert ist noch, dass WULF und TOLMANN gezeigt haben, dass man zu verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeiten des Ozons kommt, je nachdem ob man den zur Herstellung des Ozons dienenden Sauerstoff aus saurer oder alkalischer Lösung entwickelt. Obwohl die Zerfallsgeschwindigkeiten, die WULF und TOLMANN bei diesen Versuchen beobachtet haben, von der gleichen Grössenordnung sind wie die unserer Versuche, so glauben wir doch, dass diese Tatsache dafür spricht, dass die Reinigung des Sauerstoffs bei diesen Versuchen keine hinreichende war. Es ist ja bekannt, wie schwer es ist, kleine Flüssigkeitströpfchen, die im Gase suspendiert sind, abzutrennen. Wir glauben, dass solche Störungen bei unseren Versuchen vermieden wurden. Denn die Gase mussten ausser durch Wattepfropfen immer noch durch eine Filterglasplatte hindurchgehen, wobei sich die schwebenden Partikelchen zum mindesten zum allergrössten Teile abgesetzt haben. Schliesslich wurden sie durch Abkühlen verflüssigt, wodurch mit Sicherheit eine vollkommene Reinigung von schwebenden Teilchen erreicht wurde.

PERMAN und GREAVES und GRIFFITH und MACKEOWN fanden eine geringere Druckabhängigkeit des bimolekularen Ozonzerfalls als JAHN. Nach ihnen ist

$$\frac{d(O_3)}{dt} = \frac{k(O_3)^2}{k' + O_2}.$$

Aus ihren Versuchen ergibt sich aber gleichzeitig eine starke Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Grösse der Oberfläche der Reaktionsgefässe. Auch ist die von ihnen gefundene Absolutgeschwindigkeit grösser als die von anderen Beobachtern gemessene. Alles dies spricht dafür, dass die von ihnen verwendeten Gase oder Gefässe nicht hinreichend katalysatorfrei waren.

Endlich blieb der Widerspruch zu erklären, der zwischen unseren Beobachtungen und denen von RIESENFELD und BOHNHOLTZER besteht. Letztere nehmen an, dass die monomolekulare Zerfallsgeschwindigkeit dem Gesamtdruck umgekehrt proportional ist. Sie haben ihre Versuche hauptsächlich im Gebiete hoher Ozonkonzentration angestellt, in welchem die bimolekulare Reaktion die monomolekulare stark überwiegt[1]). Die monomolekulare Konstante konnte daher nicht

[1]) Loc. cit., S. 254.

mit der gleichen Sicherheit wie die bimolekulare bestimmt werden. Auch war das Beobachtungsmaterial, aus dem sie auf die Abhängigkeit des monomolekularen Zerfalls vom Gesamtdruck geschlossen haben, nicht umfangreich genug. Die Annahme von RIESENFELD und BOHNHOLTZER, dass die monomolekulare Reaktion dem Gesamtdruck proportional ist, kann also durch die vorliegenden Versuche als widerlegt gelten.

Die Zahl der in dieser Untersuchung zur Bestimmung des Einflusses von Fremdgasen angestellten Versuche reicht für ein abschliessendes Urteil nicht aus. Immerhin sind gewisse Tatsachen mit Sicherheit festgelegt. Die monomolekulare Reaktion wird durch die Beimischung von Fremdgasen viel weniger als die bimolekulare beeinflusst. Mit Sicherheit konnte eine Änderung des monomolekularen Zerfalls überhaupt nicht nachgewiesen werden. Ebenso lag die Änderung in der Geschwindigkeit des bimolekularen Zerfalls, wenn eine solche überhaupt eintritt, bei der Beimischung von Argon innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. Hingegen liess sich deutlich nachweisen, dass Kohlensäure und Stickstoff den bimolekularen Ozonzerfall beschleunigen. Die vorliegenden Versuche reichen aber nicht aus, um etwas über die Abhängigkeit dieser Beschleunigung vom Partialdruck der zugesetzten Fremdgase auszusagen.

Die Beschleunigung des bimolekularen Ozonzerfalls durch Zumischung von Stickstoff und besonders von Kohlensäure und die kleine Wirkung oder Wirkungslosigkeit eines Zusatzes von Argon hatten schon RIESENFELD und BOHNHOLTZER gefunden. Dieselben glauben aber einen hemmenden Einfluss derselben Gase auf den monomolekularen Zerfall festgestellt zu haben. Dieser Befund wurde durch unsere Versuche, bei denen die Messungen viel weiter in das monomolekulare Gebiet hineinreichen, nicht bestätigt. Da die Reinigung der Gase bei den von uns angestellten Versuchen viel gründlicher war, so ist das Vorhandensein unbekannter Katalysatoren so ziemlich ausgeschlossen. Damit ist auch der Beweis erbracht, dass, wie schon RIESENFELD und BOHNHOLTZER vermutet hatten, die von GRIFFITH und MAC KEOWN gefundene spezifische Beschleunigung des Argons nur der Verunreinigung des von ihnen benutzten Gases zuzuschreiben ist. Die Ergebnisse von GRIFFITH und MAC KEOWN, die sich auf Kohlensäure und Luftstickstoff beziehen, konnten hingegen bestätigt werden.

Daraus, dass man bei der Messung des Ozonzerfalls in dem experimentell am leichtesten zugänglichen Gebiete mittlerer Ozonkonzen-

trationen stets eine Überlagerung der mono- und bimolekularen Zerfallsreaktion beobachtet, ergibt sich für die Festlegung beider Geschwindigkeitskonstanten eine gewisse Unsicherheit. Denn die Zerlegung des beobachteten Reaktionsverlaufs in zwei Einzelreaktionen ist nicht frei von Willkürlichkeiten. Daher kann man aus der vorliegenden Untersuchung, die sich mehr auf das Gebiet niedriger Ozonkonzentrationen erstreckt, einigermassen Sicheres nur über die Grösse der monomolekularen Zerfallskonstante und ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen aussagen. Aber auch diese Aussagen müssten geändert werden, falls sich die hier gemachten Annahmen über die bimolekulare Reaktion nicht bestätigen sollten.

Der Wert der Geschwindigkeitskonstante des monomolekularen Reaktionsverlaufs beträgt bei 95° im Mittel $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Liter/Min., der Temperaturkoeffizient des monomolekularen Zerfalls ist zwischen 80° und 100°, sehr nahe gleich 2·0 für je 10°. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist, wie gesagt, weitgehend unabhängig vom Druck des Sauerstoffs und dem anderer zugesetzter Gase (Argon, Stickstoff, Kohlensäure).

Der Wert der Konstanten ist etwa halb so gross wie der von Riesenfeld und Bohnholtzer für die gleiche Temperatur berechnete Mittelwert. Dies erklärt sich daraus, dass in der vorliegenden Untersuchung mit noch grösserer Sorgfalt alle Versuche, die eine katalytische Beschleunigung zeigten, von der Mittelwertberechnung ausgeschlossen wurden.

Es entsteht nun die Frage, wie der monomolekulare Ozonzerfall zu erklären ist. Die einfachste Annahme hierfür wäre, dass es sich um eine reine Wandreaktion handelt. Hiergegen sprechen aber die oben angeführten Versuche, bei denen trotz starker Änderung des Verhältnisses von Volumen zur Oberfläche annähernd die gleichen Konstanten gefunden wurden. Auch stimmten hiermit die Ergebnisse von Warburg, Jahn und Perman und Greaves überein, die bei einer Änderung des Verhältnisses von Volumen zur Oberfläche von 0·05 bis zu 1·5 nahe die gleichen Konstanten fanden. Eine sich gleichmässig an den Gefässwandungen abspielende Oberflächenreaktion ist also der monomolekulare Ozonzerfall jedenfalls nicht. Es bleibt noch die Möglichkeit, dass jeweils kleine Bezirke der Oberfläche vorhanden sind, die infolge ihrer besonderen Gestaltung oder Verunreinigung den monomolekularen Zerfall hervorrufen. Gegen diese Annahme aber spricht, dass bei allen reinen Versuchen, ganz unabhängig von der Grösse der

Gefässoberfläche, die monomolekulare Konstante etwa den gleichen Wert hat.

Daher kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der bei kleinen Ozonkonzentrationen vorherrschende monomolekulare Zerfall von einer homogenen Gasreaktion herrührt, und dass die hier gemessene Geschwindigkeit im wesentlichen durch diese Reaktion bestimmt wird. Ganz frei von Wandvorgängen konnte aber auch in der vorliegenden Untersuchung trotz sorgfältigster Reinigung der Gefässe und Gase diese Zerfallsreaktion nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Bei kleinen Ozonkonzentrationen verläuft der Ozonzerfall nach einer Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt bei 95° $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Liter/Min., ihr Temperaturkoeffizient im Gebiete zwischen 80° und 100° 2·0 für je 10°. Sowohl Sauerstoff wie die hier untersuchten Fremdgase, nämlich Argon, Stickstoff und Kohlensäure beeinflussen, wenn sie hinreichend gereinigt sind, die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion gar nicht oder jedenfalls nicht merklich. Bei allen Versuchen machte sich, wenn auch mehr in Form eines Korrektionsglieds, der bimolekulare Ozonzerfall, der bei höheren Ozonkonzentrationen überwiegt, deutlich bemerkbar. Die hier angestellten Versuche bestätigten die schon von Riesenfeld und Bohnholtzer gefundene Tatsache, dass auch der bimolekulare Ozonzerfall vom Sauerstoffdruck unabhängig ist. Ähnlich wie Sauerstoff verhält sich Argon. Die Beimischung von Stickstoff aber beschleunigt die bimolekulare Reaktion. Die beschleunigende Wirkung der Kohlensäure auf den bimolekularen Zerfall endlich ist noch wesentlich stärker als die des Stickstoffs.

Bücherschau.

Luminescenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysenlampen, von Prof. Dr. P. W. Danckwortt, Hannover. Mit 39 Abbildungen im Text und auf 16 Tafeln. VIII, 106 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Brosch. M. 6.50, geb. M. 7.80.

Noch niemals hat eine analytische Methode so rasch und mit solcher Intensität die breiteste Öffentlichkeit erobert und beschäftigt, wie dies bei der „Luminescenzanalyse" („Fluorescenzanalyse") der Fall ist, der sich dieses Buch widmet. Dieser wirkungsvolle Eingang in das Publikum wurde der Methode durch die entscheidende Rolle gesichert, welche sie bei der Beibringung objektiven Beweismaterials in sensationellen Fälscherprozessen spielte, und tatsächlich ist die gerichtliche Chemie und Kriminalistik auch bisher das „heroische" Anwendungsgebiet des Verfahrens geblieben. Aber auch in die weniger Publizität, jedoch nicht geringere Wichtigkeit besitzenden anderen Zweige der analytischen Chemie hat überraschend schnell die Methode Eingang gefunden.

Dabei sei bemerkt, dass das für das Verfahren notwendige „filtrierte Ultraviolettlicht" und seine analytische Anwendung seit Wood (1903) und H. Lehmann (1910) an sich also längst bekannt sind. Das schlagartige Einsetzen des Gebrauches der Methode in neuesten Zeiten ist geknüpft an das Erscheinen einer einfachen und verhältnismässig billigen Apparatur für ihre Durchführung, nämlich der „Hanauer Analysenquarzlampe", der alsbald ähnliche Vorrichtungen gefolgt sind.

Man betrachtet einfach unter diesen Lampen in einem vermöge Filtration durch Dunkelglasfilter der unmittelbar sichtbaren Strahlen beraubten Ultraviolettlicht den zu untersuchenden Gegenstand. Das charakteristische, vielfach farbige Aufleuchten der Objekte gibt dann die Indizien für die analytische Entscheidung.

Prof. Danckwortt, der selber praktische Verdienste auf dem Gebiete der Luminescenzanalyse besitzt — besonders die wichtige photographische Wiedergabe der Fluorescenzbilder ist von ihm vereinfacht und vervollkommnet worden — ist in der Lage, das Wesentliche kritisch und in solcher Form darzustellen, dass man in dem Werkchen tatsächlich ein erstes Lehrbuch der Fluorescenzanalyse vor sich hat. Um dem Leser einen Begriff desjenigen zu vermitteln, was die Luminescenzanalyse umfasst und was in dem Buche geboten wird, sei das Inhaltsverzeichnis wiedergegeben. Es gliedert sich nach einem Vorwort und der Einleitung in:

I. Apparative Einrichtung. II. Methodik. a) Qualitative Beobachtung, b) Quantitative Messungen. III. Anorganische Verbindungen. IV. Mineralien, Perlen und Edelsteine. V. Organische Verbindungen. VI. Pharmazie und Pharmakognosie. VII. Technik. a) Gerberei und Papierfabrikation, b) Textilindustrie, c) Gummiindustrie, d) Lack- und Farbenindustrie, e) Silicatindustrie, f) Brennstoffindustrie, g) Zuckerindustrie, h) Seidenraupenzucht. VIII. Biologie und Medizin. IX. Lebensmittelchemie. X. Gerichtliche Chemie (Kriminalistik). XI. Photographische Wiedergabe von Luminescenzbildern. XII. Mikroskopische Beobachtung und Mikrophotographien.

Endlich findet man am Schlusse eine wohl ziemlich erschöpfende Zusammenstellung der Literatur.

Prachtvoll sind die 16 Bildtafeln, mit denen das Werkchen geschmückt ist, und die demjenigen, der das überraschende Phänomen der zweckdienlichen Fluorescenzerweckung noch nicht aus eigener Anschauung kennt, einen Begriff von dieser Erscheinung geben. Nicht nur wegen der Aktualität des Themas, auch wegen der Klarheit und Übersichtlichkeit des Inhaltes ist dieses vom Verlag schön ausgestattete Buch bemerkenswert. Auch alle diejenigen, die sich selber mit der Entwicklung der Fluorescenzanalyse beschäftigt haben, sind dem Autor nur zu Dank für seine Arbeit verpflichtet. *O. Gerngross.*

Optische Methoden der Chemie von FRITZ WEIGERT, a. o. Prof. an der Universität Leipzig. XVI + 632 Seiten mit 341 Textabbildungen, 16 einfarbigen und einer farbigen Tafel. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927. Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 38.—.

Der stattliche Band ist, wie der Verfasser mitteilt, entstanden aus der Bearbeitung, die dieser dem Abschnitt „Optische Messungen" des Hand- und Hilfsbuches für physiko-chemische Messungen von OSTWALD-LUTHER-DRUCKER hat zu Teil werden lassen. Es ist in hohem Masse zu begrüssen, dass er uns beschert wurde. Die Anwendungen optischer Methoden in der Chemie sind so ungeheuer vielfache und vielseitige, dass eine ausgiebige Beschreibung von grösstem Nutzen sein muss. Denn so vorzüglich durchkonstruiert die Geräte sind, welche uns die Industrie der optischen Instrumente zur Verfügung stellt, so gross sind oft die Tücken, mit denen die Objekte der Untersuchung ihre Anwendung erschweren, und nur eine gründliche Kenntnis der Prinzipien der Messmethoden und des Baues des Geräts setzt uns in die Lage, jene Schwierigkeiten zu überwinden und vor allem — worauf der Verfasser mit Recht in der Vorrede hinweist — unsere Messungen zu kritisieren und uns vor Überschätzung ihrer Genauigkeit wie vor einer Unterschätzung zu hüten.

Ein Buch wie das vorliegende zu schreiben ist eine schwierige Aufgabe; sie verlangt Kenntnis der physikalischen Seite, der Grundlagen und des Aufbaues der Instrumente, sie verlangt andererseits Kenntnisse ihrer Verwendung, Kenntnisse der chemischen Dinge für die sie gebraucht werden. Der Verfasser besitzt beides, und man erkennt überall in seinen Darlegungen den erfahrenen Praktiker. Ein solches Urteil zu fällen erscheint vermessen, denn der Berichterstatter kann keineswegs den Anspruch machen, in den mannigfachen Zweigen des behandelten Gebiets zu Hause zu sein. Aber in einigen ist er es, und es ist dann wohl nicht zu kühn, die hier gemachten Erfahrungen auf das Ganze zu verallgemeinern.

Was den Umfang des behandelten Gebiets anlangt, so lohnt es nicht, die einzelnen Kapitel aufzuzählen; welche optischen Methoden immer für den Chemiker in Frage kommen, alle finden ihre Besprechung, die refraktometrische Analyse des Praktikers, wie die Herstellung monochromatischen Lichts und die Energiemessung des Photochemikers, Photographie, Projektion, Mikroskopie, Messung von Tyndallicht und Chemilumineszenz, kurz alles, was irgend hierher gehört.

Die Darstellung ist so klar und lesbar, wie es dem oft nicht leichten Gegenstand gegenüber möglich ist; das Buch ist ja keine Unterhaltungslektüre, sondern eine lehrhafte Gebrauchsanweisung zur Verwendung oft reichlich komplizierter Apparate. Sie ist auch, so weit der Berichterstatter finden konnte, von befriedigender Vollständigkeit und gibt durch sehr zahlreiche Zitate Gelegenheit sich über

Einzelheiten in der Originalliteratur zu unterrichten. Einen Fehler kann er allerdings in dieser Richtung angeben, unter Quellen für ein kontinuierliches Ultraviolettspektrum fehlt das dafür von GEHRKE vorgeschlagene Wasserstoffrohr. Aber an diesem Fehler ist nicht der Verfasser schuld, sondern der Berichterstatter: zwischen dem Erscheinen des Buches und diesem Bericht sind $1^1/_2$ Jahre verflossen — ein geplagter Institutsleiter kann nicht immer alles so glatt erledigen, wie er möchte, und er bittet den verehrten Verfasser, wie die Leser der Zeitschrift um Entschuldigung, dass es diesmal so gar nicht gelang — und während dieser Zeit ist dies Wasserstoffrohr bekannt geworden.

Bemerkenswert ist die Fülle und die Güte der Abbildungen, die ja in einem derartigen Buch von besonderer Wichtigkeit sind, und in denen nicht nur der Autor in Auswahl des Gegenstands und in Hervorhebung des Wesentlichen, sondern auch der Verlag in der Wiedergabe Vorzügliches geleistet hat.

So kann dem Buch eine weite Verbreitung gewünscht und vorhergesagt werden.

Bodenstein.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von E. ELÖD und F. SILVA

„Studien über Beiz- und Färbevorgänge"

Z. physikal. Chem. Abt. A **137**, Bredig-Heft, 142 bis 175. 1928 ist folgendes zu berichtigen:

S. 154, Zeile 8 von unten muss es heissen:

„keine Rolle" statt „eine Rolle".

S. 142, Zeile 11 von oben muss es heissen:

„Farbsalz" statt „Farbholz".

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und (an den Verlag) zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.